

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342794

(43) 公開日 平成4年(1992)11月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 163/00		8217-4H		
159/12		8217-4H		
159/24		8217-4H		
// (C 1 0 M 163/00				
159: 12				

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 61 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-354296	(71) 出願人	391007091. エチル・ペトロリウム・アディティブズ・ インコーポレーテッド ETHYL PETROLEUM ADD ITIVES, INCORPORATED アメリカ合衆国ミズーリ州63102-1886セ ントルイス・サウスフオーストリート20
(22) 出願日	平成3年(1991)12月20日	(72) 発明者	ジェイムズ・ドナルド・チャネン アメリカ合衆国ミズーリ州63123セントル イス・ストーネル10070
(31) 優先権主張番号	6 3 2 3 3 1	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(32) 優先日	1990年12月21日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	6 3 3 4 0 3		
(32) 優先日	1990年12月21日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物および濃厚物およびそれらの使用

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 少なくとも1種の潤滑粘性油溶成分および少なくとも1種の次の成分：

a) 1種または1種以上の油溶性金属ヒドロカルビルジチオホスフェートまたはジチオカルバメート、および
b) 1種または1種以上の特定の油溶性添加組成物、これは塩基性窒素及び／又はヒドロキシル基を含有する灰不分散剤を、(i) 無機のリンの酸または無水物、またはそのイオウ類似体、またはそれらの組合せ、または(ii) 水-加水分解性有機リン化合物及び水、及び(iii) ホウ素化合物と、加熱して形成される、を含んでなる潤滑または機能流体組成物または添加濃厚物。

【効果】 潤滑粘性油にスラッジの形成、析出の減少及びギヤの金属表面摩耗の減少等の増大した性能の特性を付与する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種の潤滑粘性油成分および少なくとも1種の次の成分：

a) 1種または1種以上の油溶性金属ヒドロカルビルジチオホスフェートまたはジチオカルバメート、および

b) 1種または1種以上の油溶性添加組成物、

を含んでなり、前記油溶性添加組成物は、少なくとも1種の、塩基性窒素および／または少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する灰不分散剤を、(1) 少なくとも1種の無機のリンの酸または無水物、または少なくとも1種のその部分的または完全なイオウ類似体、またはそれらの任意の組み合わせ、または (1 1) 少なくとも1種の水-加水分解性有機リン化合物および水、および (1 1 1) 少なくとも1種のホウ素化合物、と、同時にまたは任意の順序で、加熱する方法により形成され、こうして、リンおよびホウ素を含有する液体組成物が形成され、そして過剰の水が存在する場合、(1 1) を使用する場合、少なくとも(1 1) との加熱の間または後に、前記水が除去されている、ことを特徴とする、潤滑または機能流体組成物または添加濃厚物。

【請求項2】 クランクケース中の潤滑油配合物として請求項1の潤滑組成物を利用することを特徴とする、潤滑油配合物を含有するクランクケースを有する内燃機関を運転する方法。

【請求項3】 潤滑または機能流体として、請求項1の潤滑組成物を利用することを特徴とする、エラストマー材料が潤滑または機能流体と接触する機械的機構を運転する方法。

【請求項4】 少なくとも1種の油溶性亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートおよび少なくとも1種の油溶性リンおよびホウ素を含有する液体組成物を潤滑粘性油の中にブレンドし、前記リンおよびホウ素を含有する液体組成物は、少なくとも1種の塩基性窒素および／またはヒドロキシル基を含有する灰不分散剤を、(1) 少なくとも1種の無機のリンの酸または無水物、または少なくとも1種のその部分的または完全なイオウ類似体、またはそれらの任意の組み合わせ、または (1 1) 少なくとも1種の水-加水分解性有機リン化合物および水、および (1 1 1) 少なくとも1種のホウ素化合物、と、同時にまたは任意の順序で、加熱する方法により調製されており、こうして、リンおよびホウ素を含有する液体組成物が形成され、そして過剰の水が存在する場合、(1 1) を使用する場合、少なくとも(1 1) との加熱の間または後に、前記水が除去されている、ことを特徴とする、複数の添加成分を潤滑粘性油の中にブレンドする、潤滑または機能流体を配合物する方法。

【請求項5】 選択した量の1種または1種以上の油溶性リン含有成分の形態のリンを潤滑粘性油の中にブレンドし、前記量のリンを少なくとも1種の亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートの少なくとも一部分の中で構

成し、そして前記選択した量は少なくとも1種の液体の油溶性組成物の形態のリンを包含し、前記液体の油溶性組成物は、少なくとも1種の塩基性窒素および／または少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する灰不分散剤を、(1) 少なくとも1種の無機のリンの酸または無水物、または少なくとも1種のその部分的または完全なイオウ類似体、またはそれらの任意の組み合わせ、または (1 1) 少なくとも1種の水-加水分解性有機リン化合物および水、および (1 1 1) 少なくとも1種のホウ素化合物、と、同時にまたは任意の順序で、加熱する方法により調製されており、こうして、リンおよびホウ素を含有する液体組成物が形成され、そして過剰の水が存在する場合、(1 1) を使用する場合、少なくとも(1 1) との加熱の間または後に、前記水が除去されている、ことを特徴とする、潤滑または機能流体を配合する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、増大した性能の特性を有する油性組成物、油性ベース流体（潤滑および機能流体）の性能の特性を増大する添加濃厚物、およびこのような増大した性能の特性を達成する方法に関する。

【0002】数年にわたって、潤滑油および機能流体の性能の改良についての要求は続けられてきておりそして、いずれにしても、漸進的に増加している。例えば、内燃機関、とくに火花点火機関およびディーゼル機関において使用する潤滑油は、性能を改良するために、絶えず修正または改良されてきている。SAE（アメリカ自動車技術者協会）、ASTM（正式にはアメリカ材料試験協会）ならびに自動車の製造業者を包含する種々の組織は、潤滑油の性能の改良を絶えず探求している。種々の規格は、これらの組織の努力により数年にわたって確立および修正された。機関は出力および複雑さを増加し、そして多くの場合において、大きさが減少するので、使用条件下に劣化し、これにより種々の機関の部分へ付着しそして機関の運転効率を減少する傾向があるワニス、スラッジ、炭素質材料および樹脂質材料のような望ましくない析出物の形成および摩耗を減少する傾向を示す、潤滑油を提供する性能の要件が増加してきている。

【0003】現在の目的は、増加した金属含有成分、例えば、亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートの使用を必要としないで、これらの厳格な性能の要件を達成することができる、添加配合物および潤滑組成物、ことにクランクケースの潤滑油およびクランクケースの潤滑添加パッケージの開発を包含する。事実、可能ならば、要求される量のこのような金属含有成分を使用して、これらの厳格な性能の要件を達成することが望ましい。なお他の望ましい目的は、シール、カスケッ、クラッチ板のフェーシングなどの部品の製作において利用されるエラストマー物質とのすぐれた適合性を示す、添加配合物

および潤滑組成物を提供することである。不都合なことには、塩基性構成成分を含有する、普通に使用される添加剤は、実際の使用状態の間に、このような添加剤を含有する油がエラストマーと接触するようになるとき、このようなエラストマーの過度の劣化を引き起こす傾向がある。

【0004】潤滑粘性油の性能の特性を改良する試み（他よりいっそう首尾よくいくつか）を記載する、1000でないにしても、文字通り数100の特許が存在する。これらの莫大な数の文献の中から選択したいいくつかの米国特許は、次の通りである：米国特許3,087,936；3,184,411；3,185,645；3,235,497；3,254,025；3,265,618；3,281,428；3,282,955；3,284,410；3,324,032；3,325,567；3,338,832；3,344,069；3,403,102；3,502,677；3,511,780；3,513,093；3,533,945；3,623,985；3,718,663；3,865,740；3,950,341；3,991,056；4,097,389；4,234,435；4,338,205；4,428,849；4,554,086；4,615,826；4,634,543；4,648,980；4,747,971；4,857,214；および4,873,004。

【0005】本発明は、天然または合成の潤滑粘性油に増大した性能の特性を付与することができる添加剤系を提供する。さらに、本発明は、減少した量の金属含有性能増大因子、例えば、金属ジチオホスフェートおよび/または金属ジチオカルバメートを含有する添加剤系を使用して、このような増大した性能の達成を可能とする。簡単に述べると、本発明は、減少したレベルの普通の金属含有性能増大因子を使用して、高いレベルの性能の達成を可能とする。

【0006】本発明によれば、1つの実施態様において、主要な比率の少なくとも1種の潤滑粘性油および小さい比率の少なくとも1種の次の成分：

a) 1種または1種以上の油溶性金属ヒドロカルビルジチオホスフェートまたはジチオカルバメート、および
b) 1種または1種以上の油溶性添加組成物、

を含んでなり、前記油溶性添加組成物は、少なくとも1種の塩基性窒素および/または少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する灰不分散剤を、(1) 少なくとも1種の無機のリンの酸または無水物、または少なくとも1種のその部分的または完全なイオウ類似体、またはそれらの任意の組み合わせ、または(11) 少なくとも1種の水-加水分解性有機リン化合物および水、および(111) 少なくとも1種のホウ素化合物、と、同時にまたは任意の順序で、加熱する方法により形成され、こうして、液体組成物が形成される、ことを特徴とする、組成物が提供される。(11) および(111) からこ

のような液体組成物の形成において、少なくとも(11) および(111) とともに加熱する間または後に（同時に実施する場合）、あるいは(11) とともに加熱する間または後に（順次に実施する場合）、水を除去する。

【0007】このような組成物の成分a) およびb) の間の共働は、少しでも、より高い濃度の成分a) により通常達成される性能のレベル（スラッジの形成および/または析出の減少および互いに接触するギャおよび/または相対的に可動の金属表面の摩耗の減少）の達成を可能とする。そのうえ、これらの性能のレベルは、化合物、例えば、亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートのよく知られている比較的低い熱安定性にかかわらず、長期間維持することができる。

【0008】本発明の特徴の他の有利な特徴は、成分a) およびb) のある種の好ましい組み合わせが、シールまたはガスケット、クラッチ板のフェーシングなどの製作において普通に使用されているエラストマー、例えば、ニトリルゴム、フルオロエラストマー、およびシリコーン型エラストマーに対してすぐれた適合性を示すことができるということである。換言すると、このようなエラストマーは、成分a) およびb) の特定の組み合わせを含有する本発明の好ましい潤滑または機能流体組成物と、実際の使用条件下に、接触するとき、過度の劣化にさらされず、こうしてこのような組み合わせは、それらが有しかつベース油において示すこの有利な特性のために、好ましい。これらの有利な特性を達成するために、成分b) は1種または1種以上のイオウ不含リン化合物から形成すべきであり、そして仕上げられた潤滑または機能流体組成物の全体のイオウ含量は、仕上げられた潤滑または機能流体組成物の合計重量に基づいて、約1%以下、最も好ましくは約0.3%以下に保持すべきである。

【0009】本発明の他の実施態様は、なかでも、油性流体において有用であることが一般に知られている型の塩基性アルカリ金属含有および/または塩基性アルカリ土類金属含有洗浄剤（例えば、過塩基スルホネート、過塩基フェネート、過塩基硫酸化サリシレート）が本発明の組成物において二重の役割を演ずることができるという発見を包含する。組成物の洗浄性に寄与するほかに、このような化合物はいわゆる「黄色金属」、例えば、銅、黄銅など上の腐食性攻撃を減少する働きをすることができる。少なくとも約50の合計の塩基数（TBN）を有する前述の型の洗浄剤は、本発明のこの実施態様の実施において利用する。これに関して、TBNはASTM D-2896-88に従い決定する。

【0010】したがって、本発明の他の実施態様は主要な比率の少なくとも1種の潤滑粘性油および小さい比率の少なくとも1種の次の成分：

a) 1種または1種以上の油溶性金属ヒドロカルビルジ

5

チオホスフェートまたはジチオカルバメート、および
b) 1種または1種以上の油性添加組成物、
前記油性添加組成物は、少なくとも1種の、塩基性窒
素および/または少なくとも1つのヒドロキシル基を含有
する灰不分散剤を、(i) 少なくとも1種の無機のリ
ンの酸または無水物、または少なくとも1種のその部
分的または完全なイオウ類似体、またはそれらの任意の
組み合わせ、または(i i) 少なくとも1種の水-加水
分解性有機リン化合物および水、および(i i i) 少な
くとも1種のホウ素化合物、と、同時にまたは任意の順
序で、加熱する方法により形成され、こうして、液体組
成物が形成される、および

c) 1種または1種以上の少なくとも約50のTBNを
有する油性アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有
する洗浄剤、

を含んでなる組成物である。b) を(i i) および(i
i i) から形成するとき、少なくとも(i i) とともに
加熱する間または後のある段階において水を除去する。

【0011】少なくとも成分a) およびb) からなり、
そして好ましくはさらに成分c)、すなわち、1種また
は1種以上の適当な塩基性、油性アルカリ金属含有お
よび/またはアルカリ土類金属含有洗浄剤を含有する追
加の濃厚物は、本発明の追加の実施態様を構成する。

【0012】本発明の好ましい実施態様のうちで、成分
a) が少なくとも1種の油性金属ヒドロカルビルジチ
オホスフェート(好ましくは亜鉛ヒドロカルビルジチ
オホスフェート、最も好ましくは亜鉛ジアルキルジチ
オホスフェート)である、および成分a) およびb) の相対
的比率が同時にa) の形態のリン対成分b) の形態のリン
の原子比が、それぞれ、約10:1~約0.01:1
の範囲(より好ましくは約5:1~約0.1:1、最も
好ましくは約4:1~約1:1の範囲)に入るようである、
油性組成物および添加濃厚物がある。成分a) の形
態の合計の金属対成分c) の形態の合計金属の原子比
が、それぞれ、約0.01:1~約10:1の範囲(より
好ましくは約0.1:1~約4:1)であるような量
で成分c) をさらに含有する、これらの型の組成物はと
くに好ましい。成分a) およびc) の形態の金属の合計
の含量が、潤滑組成物または機能流体組成物の合計重量
に基づいて、約0.01~約3の範囲、好ましくは約
0.05~約1.8の範囲、最も好ましくは約0.1~
約1.0重量%の金属である、この節において特定した
比率で成分a)、b) およびc) を含有する潤滑および
機能流体はことに好ましい。低いレベルの「灰」または
金属を含有する成分にかかわらず、このような潤滑およ
び機能流体組成物は高度にレベルの性能を提供すること
ができる。

【0013】高い等級のクランクケースの潤滑油を評す
る厳格な規格の要件を満足するために、本発明の組成物
に酸化防止剤および腐食性抑制剤の組み合わせを含むこ

6

とが必要である。このようにして、本発明により可能と
なった増大した性能(例えば、スラッジ、析出物および
ワニスの形成の有効な抑制および接触する金属部分の摩
耗の抑制)は維持されると同時に、酸化および腐食の抑
制に関連する規格の要件を満足する。こうして、本発明
の好ましい実施態様において、主要な比率の少なくとも
1種の潤滑粘性油および小さい比率の次の成分:

a) 1種または1種以上の油性金属ヒドロカルビルジ
チオホスフェートまたはジチオカルバメート、および

10 b) 1種または1種以上の油性添加組成物、
前記油性添加組成物は、少なくとも1種の塩基性窒素
および/または少なくとも1つのヒドロキシル基を含有
する灰不分散剤を、(i) 少なくとも1種の無機のリ
ンの酸または無水物、または少なくとも1種のその部分
的または完全なイオウ類似体、またはそれらの任意の組
み合わせ、—好ましくは1種または1種以上のイオウ
不含無機のリンの酸、最も好ましくは亜リン酸(H_3P
 O_3)または(i i) 少なくとも1種の水-加水分解性
有機リン化合物および水、—好ましくは1種または1
20 種以上のハロゲン不含ホウ素化合物、最も好ましくは
ホウ酸および/または1種または1種以上のホウ酸エス
テル、および(i i i) 少なくとも1種のホウ素化合物、
—好ましくはハロゲン不含ホウ素化合物、最も好まし
くはホウ酸および/または1種または1種以上のホウ酸
エステル、と、同時にまたは任意の順序で、加熱する方
法により形成され、こうして、液体組成物が形成される、

c) 1種または1種以上の少なくとも約50、好ましく
は上の100、より好ましくは200以上、最も好まし
くは300以上のTBNを有する油性アルカリ金属
またはアルカリ土類金属を含有する洗浄剤、

d) 1種または1種以上の油性酸化防止剤、および

e) 1種または1種以上の油性腐食性抑制剤、

を含んでなる組成物であり、こうして前記潤滑組成物は

(1) アメリカ石油協会のシーケンス(Sequence) I I D、シーケンス I I I E およびシーケン
ス V E の手順の要件、および/または(2) アメリカ石
油協会の L-38 試験手順の要件、および/または
(3) カターピラー(Caterpillar) 1 G
(2) および/または 1 H (2) 試験手順を満足する、
クランクケースの潤滑組成物が提供される。

【0014】本発明の追加の好ましい実施態様は、成分
b) の形態で存在するリンの量が成分a) の形態で存在
するリンの量に等しいか、あるいはそれより多い、油性
組成物および添加組成物を提供することを包含する。こ
うして、例えば、この実施態様に従い、成分a) の形態
中のリン対成分b) の形態中のリンの原子比が、それぞ
れ、約0.001:1~1:1の範囲、より好ましくは
約0.01:1~0.99:1の範囲、最も好ましくは
約0.1:1~約0.95:1の範囲に入る、組成物は

好ましい。

【0015】成分a)が1種または1種以上の油性亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートから構成されており、成分a)およびb)の形態中の原子比が、それぞれ、約4:1~約1:1の範囲に入り、そして油性流体のリン含量が合計の組成物の約0.05~約0.15重量%であり、ことにこのような流体がさらに少なくとも1種の少なくとも50、好ましくは100以上、より好ましくは200以上、最も好ましくは300以上のTBNを有する油性アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する洗浄剤を含有する、油性流体は、本発明の最も好ましい実施態様に包含される。

【0016】本発明の他の実施態様は、実際の使用条件の間に通常起こる傾向がある油中のスラッジの形成および/または析出の抑制する方法、および抗摩耗および/または極端な圧力の性質を潤滑粘性油に付与する方法を提供することを包含する。

【0017】本発明の上の実施態様および他の実施態様は、以下の説明および特許請求の範囲からさらに明らかとなるであろう。

【0018】成分a)

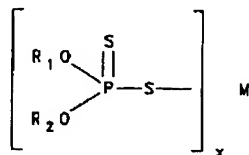
本質的に、本発明の実施において成分a)として単一にあるいは互いに組み合わせて使用できる添加剤の2つのカテゴリーが存在する。このような型の添加剤の一方は、油性金属ヒドロカルビルジチオホスフェートから構成される。他方は油性金属ヒドロカルビルジチオカルバメートから構成される。

【0019】1型-金属ヒドロカルビルジチオホスフェート。

よく知られているように、金属ヒドロカルビルジチオホスフェートは、通常、5硫化リンを1種または1種以上のアルコールまたはフェノール系化合物またはジオールと反応させて、ヒドロカルビルジチオリン酸を生成し、次いでこれを1種または1種以上の金属含有塩基で中和する。1価のアルコールまたはフェノールをこの反応において使用するとき、最終生成物は金属ジヒドロカルビルジチオホスフェートである。他方において、適当なジオール（例えば、2,4-ペンタンジオール）はこの反応において使用するとき、最終生成物は環状ヒドロカルビルジチオリン酸の金属塩である。こうして、成分a)として使用する油性金属ヒドロカルビルジチオホスフェートは、次の式により表すことができる：

【0020】

【化1】



【0021】式中、R₁およびR₂は、独立に、ヒドロカルビル基であるか、あるいは一緒になってリンおよび2つの酸素原子と環状構造を形成する単一のヒドロカルビル基、好ましくは化合物を油性とするために十分な炭素含量を有するヒドロカルビル置換トリメチレン基であり、Mは金属であり、そしてxはMの原子価に相当する整数である。好ましい化合物は、R₁およびR₂が別々のヒドロカルビル基であるもの（すなわち、金属ジヒドロカルビルジチオホスフェート）である。通常、金属ジヒドロカルビルジチオホスフェートは各々約50以下の炭素原子を含有するが、なお高い分子量のヒドロカルビル基がこの化合物の中に存在することができる。ヒドロカルビル基は、飽和および不飽和の環状または非環状の基、例えば、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、シクロアルキルアルキル、アラルキルなどを包含する。ヒドロカルビル基は炭素および水素以外の要素を含有することができ、ただしこのような他の要素はヒドロカルビル基の主として炭化水素の特性を減じない。こうして、ヒドロカルビル基はエーテル酸素原子、チオエーテルイオウ原子、第2および第3アミノ窒素原子、および/または不活性官能基、例えば、エステルカルボン酸基、ケト基、チオケト基などを含有することができる。

【0022】油性金属ジヒドロカルビルジチオホスフェートおよび油性金属環状ヒドロカルビルジチオホスフェートの中に存在する金属は、次のような金属を包含する：リチウム、ナトリウム、カリウム、銅、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、カドミウム、バリウム、水銀、アルミニウム、スズ、鉛、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウムなど、ならびにこのような金属の2またはそれ以上の組み合わせ。上のうちで、第II族の金属、アルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、コバルト、および/またはニッケルを含有する塩は好ましい。亜鉛および銅のジヒドロカルビルジチオホスフェートはとくに好ましく、亜鉛の塩は成分a)として使用するために最も好ましい型の化合物である。

【0023】金属の塩を形成するジチオリン酸は、5硫化リンの1モル当たり約4モルの1種または1種以上のアルコール（環状または非環状）または1種または1種以上のフェノールまたは1種または1種以上のアルコールおよび1種または1種以上のフェノール（または約2モルの1種または1種以上のジオール）の反応により調製することができ、そしてそしてこの反応は約50~約200℃の温度範囲内で実施することができる。この反応は一般に約1~10時間で完結する。硫化水素が反応の間に遊離する。

【0024】ジチオリン酸の他の調製方法は、例えば、PCT国際発行No. WO90/07512に記載されているように、イオウの存在下に1種または1種以上の

アルコールおよび／または1種または1種以上のフェノールをリンセスキサルフアイトと反応させることを包含する。この反応は高温、好ましい85～150℃の温度において、少なくとも2.5:1の全体の原子P:S比で実施する。

【0025】上の方法のいずれかによりジチオリン酸を形成するとき使用するアルコールは、好ましくは第1アルコール、または第2アルコールである。それらの混合物はまた適当である。第1アルコールは、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、ペンタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、イソオクチルアルコール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、オクタデカノール、エイコサノールなどを包含する。第1アルコールは、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基などを含有し、これらの置換基は所望の反応を妨害しない。適当な第2アルコールの例は、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノールなどである。ある場合において、種々のアルコールの混合物、例えば、2-プロパノールと1種または1種以上の高分子量の第1アルコール、ことに分子の中に4～約13個の炭素原子を有する第1アルコールとの混合物を利用することができる。このような混合物は少なくとも10モル%の2-プロパノールを含有し、通常約20～約90モル%の2-プロパノールを含有するであろう。1つの好ましい実施態様において、アルコールは約30～50モル%の2-プロパノール、約30～50モル%のイソブチルアルコールおよび約10～30モル%の2-エチル-1-ヘキサノールからなる。

【0026】アルコールの他の適当な混合物は、次のものを包含する：2-プロパノール／ブタノール；2-プロパノール／2-ブタノール；2-プロパノール／2-エチル-1-ヘキサノール；ブタノール／イソブチルアルコール／2-エチル-1-ヘキサノール；および2-プロパノール／トリデカノール。

【0027】ジチオリン酸の調製に使用するために適当な環状脂肪族アルコールは、シクロペンタノール、メチルシクロヘキサノール、シクロオクタノール、ボルネオールなどを包含する。好ましくは、このようなアルコールは1または2以上の第1アルコール、例えば、ブタノール、イソブチルアルコールなどと組み合わせて使用する。

【0028】ジチオリン酸の形成に使用できるフェノールの例は、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、4-エチルフェノール、2,4-キシレノールなどを包含する。フェノール系化合物を第1アルカノール、例えば、プロパノール、ブタノール、ヘキサノールと組み合わせて使用することは望ましい。

【0029】使用できる他のアルコールは、ベンジルア

ルコール、シクロヘキサノール、およびそれらの環アルキル化類似体である。

【0030】2またはそれ以上のアルコールおよび／またはフェノールの混合物をジチオリン酸の形成に使用するとき、生ずる生成物は、通常、使用するアルコールおよび／またはフェノールの数および比率に関して、通常統計学的分布の形で、3またはそれ以上のジヒドロカルビルジチオリン酸の混合物からなる。

【0031】ジチオリン酸の形成に使用できるジオールの例は、2,4-ペンタンジオール、2,4-ヘキサジオール、3,5-ヘプタンジオール、7-メチル-2,4-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールなどを包含する。

【0032】ジヒドロカルビルジチオリン酸または環状ヒドロカルビルジチオリン酸の金属塩の調製は、酸生成物を適当な金属化合物、例えば、金属炭酸塩、金属水酸化物、金属アルコキシド、金属酸化物、または他の適当な金属塩を反応させることによって通常実施する。このような反応成分を単に混合および加熱は通常反応を起こさせるために十分であり、そして生ずる生成物は本発明の実施における使用するために十分な純度をもつ。典型的には、塩は希釈剤、例えば、アルコール、水または軽質鉱油の存在下に形成される。中性塩は、1当量の金属の酸化物または水酸化物を1当量の酸と反応させることによって調製する。塩基性塩は過剰の（すなわち、1当量より多い）金属の酸化物または水酸化物を1当量のジヒドロカルビルジチオリン酸または環状ヒドロカルビルジチオリン酸と反応させることによって調製する。

【0033】このような反応において使用できる金属化合物の例は、次の通りである：酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化銀、炭酸銀、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、マグネシウムエトキシド、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化カドミウム、水酸化カドミウム、炭酸カドミウム、酸化バリウム、酸化アルミニウム、過酸化アルミニウム、炭酸鉄、水酸化銅、酸化鉛、スズブトキシド、酸化コバルト、ニッケル水酸化物、酸化マグネシウムなど。

【0034】ある場合において、金属反応成分と組み合わせる少量の金属酢酸塩またはアジピン酸を混入すると、反応は促進され、そして改良された生成物が得られる。例えば、要求される量の酸化亜鉛と組み合わせると約5%までの酢酸亜鉛を使用すると、亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートの形成が促進される。

【0035】ジヒドロカルビルジチオリン酸の有用な金属試料の例、およびこのような塩の調製方法は、先行技術、例えば、米国特許第4,263,150号、米国特許第4,289,635号、米国特許第4,308,154号、米国特許第4,322,479号、米国特許第4,417,990号および米国特許第4,466,895号に

記載されている。

【0036】一般に、ジヒドロカルビルジチオリン酸の金属塩の好ましい型はジアルキルジチオリン酸の油性金属塩である。このような化合物は、少なくとも3個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくは10個までの炭素原子を有するアルキル基を含有するが、上に記載したように、なお高い分子量のアルキル基は完全に可能である。いくつかの亜鉛ジアルキルジチオホスフェートは、次のものを包含する：亜鉛ジイソプロビルジチオホスフェート、亜鉛ジブチルジチオホスフェート、亜鉛ジイソブチルジチオホスフェート、亜鉛ジ α -ブチルジチオホスフェート、亜鉛ジヘキシルジチオホスフェート、亜鉛ジヘプチルジチオホスフェート、亜鉛ジオクチルジチオホスフェート、亜鉛ジノニルジチオホスフェート、亜鉛ジデシルジチオホスフェート、およびそれらの類似体。2またはそれ以上の金属化合物の混合物は、例えば、次の混合物から形成したジチオリン酸の金属塩はしばしば好ましい：イソプロビルアルコールおよび α -ブチルアルコール；イソプロビルアルコール、イソブチルアルコールおよび2-エチルヘキシルアルコール；イソプロビルアルコール、ブチルアルコールおよびペンチルアルコール；イソブチルアルコールおよびオクチルアルコール；など。

【0037】必要に応じて、前述の型の金属ジヒドロカルビルジチオホスフェート添加剤はエポキシドで処理して付加物を形成することができる。一般に、このような付加物の形成に有用な最も適当な金属ジヒドロカルビルジチオホスフェートは亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートである。エポキシドはアルキレンオキシドおよびアリールアルキレンオキシドからなる。使用できる典型的なアルキレンオキシドは、分子の中に約8個までの炭素原子を有するアルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、トリメチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、プタジエンエポキシド、1,2-ヘキサンオキシドなどを包含する。アリールアルキレンオキシドの例はスリレンオキシドである。他の適当なエポキシドは、例えば、ブチル9,10-エポキシステアレート、エポキシド化桐油、およびエポキシド化スリレン-プタジエンコポリマーを包含する。エポキシド付加物を調製する手順は、例えば、米国特許第3,390,082号に報告されている。

【0038】付加物は、金属ホスホロジチオエートおよびエポキシドを単に混合することによって得ることができる。この反応は通常発熱性であり、そして約0℃～約100℃の広い温度の限界内で実施できる。この反応は発熱性であるので、一方の反応成分、通常エポキシドを他方の反応成分に小さい増分で添加して、反応温度をコントロールすることは便利である。この反応は溶媒、例えば、ベンゼン、鉱油、ナフサまたは n -ヘキサン中で

実施する。

【0039】付加物の化学的構造は知られていない。1モルのホスホロジチオエートと約0.25モル～5モル、通常約0.75モルまたは約0.5モルまでのアルキレンオキシド、とくにエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドとの反応により得られた付加物は好ましい付加物である。

【0040】本発明の組成物において成分a)として有用であると考えられる金属ジヒドロカルビルホスホロジチオエート付加物の他の型は、(a)少なくとも1種の式(RO)(R'O)PSSH、上に例示した、のホスホロジチオン酸(RおよびR'は、独立に、塩を潤滑油の中に可溶性とするために十分な炭素原子含量のヒドロカルビル基(または一緒になって2つの酸素原子およびリン原子をもつ環状部分を形成する単一のヒドロカルビル基)である)、および(b)少なくとも1種の脂肪族または脂環族カルボン酸の組み合わせの混合酸金属塩からなる。カルボン酸は、通常1～約3つのカルボキシ基、好ましくは1つのみのカルボキシ基を含有するものカルボン酸またはポリカルボン酸であることができる。それは約2～約40、好ましくは約～約20、有利には約5～約20個の炭素原子を有することができる。好ましいカルボン酸は、式R³COOH(式中、R³は好ましくはアセチレン系不飽和を含有しない脂肪族または脂環族の炭化水素に基づく基である)を有するものである。適当な酸は、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、オクタデカン酸およびエイコサン酸、ならびにオレフィン系酸、オレイン酸、リノレイン酸およびリノレン酸およびリノール酸を包含する。大部分について、R³は飽和脂肪族基およびことに分枝鎖状のアルキル基、例えば、イソプロビルまたは3-ヘプチル基である。ポリカルボン酸はコハク酸、アルキルおよびアルケニルコハク酸、アジピン酸、セバシン酸およびクエン酸である。

【0041】混合酸金属塩は、ホスホロジチオン酸の金属塩をカルボン酸の金属塩と所望の比で単にブレンドすることによって調製することができる。ホスホロジチオン酸塩対カルボン酸塩の当量比は、約0.5:1～約200:1である。有利には、この比は約0.5:1～約100:1、好ましくは約0.5～約50:1、より好ましくは約0.5～約20:1であることができる。さらに、この比は0.5～1～約4.5:1、好ましくは約2.5～約4.25:1であることができる。この目的に、ホスホロジチオン酸の当量は分子量をその中のPSSH基の数で割った値であり、そしてカルボン酸のそれはその中のカルボキシ基の数で割った値である。

【0042】本発明において有用な混合酸を調製する第2および好ましい方法は、この調製方法を使用するとき、存在する酸の当量数に関して過剰の金属を含有する塩を調製することはしばしば可能である；こうして、酸

の1当量当たり2当量程度に多くの、ことに約1.5当量の金属を含有する混合酸金属塩を調製することができる。この目的のための金属の当量は、原子重量をその原子価で割った値である。前述の方法の変法は、また、本発明において有用な混合酸金属塩を調製するために使用できる。例えば、いずれかの酸の金属塩を他方の酸とブレンドし、そして生ずるブレンドを追加の金属塩と反応させることができる。

【0043】混合酸金属塩の調製に適当な金属塩は、前に列挙した金属の酸化物、水酸化物、アルコキシドおよび他の塩基性塩、およびある場合において遊離金属それら自体を包含する。例は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化ニッケルなどである。

【0044】混合酸金属塩を調製する温度は、一般に約30℃〜約150℃、好ましくは約125℃までである。酸の混合物を金属塩基で中和することによって混合酸塩を調製するとき、約50℃以上、ことに約75℃以上の温度を使用することが好ましい。反応を実質的に不活性の、通常液体の有機希釈剤、例えば、ナフサ、ベンゼン、キシレン、鉱油などの存在下に実施することはしばしば有利である。希釈剤が鉱油である場合、潤滑油または機能流体のための添加剤として混合酸金属塩を使用する前に、鉱油を除去することはしばしば必要ではない。

【0045】米国特許第4,308,154号および米国特許第4,417,970号は、これらの混合酸金属塩を調製する手順およびこのような混合塩のある数の実施例を開示している。

【0046】2型—金属ヒドロカルビルジチオカルバメート

本発明の組成物中の成分a)として使用する油溶性金属塩の第2型は、式 $RR'-CSSH$ （式中RおよびR'は各々独立にヒドロカルビル基であり、ここでRおよびR'中の合計の炭素原子数は金属塩を油溶性とするために十分である）の1種または1種以上のジチオカルバミン酸の塩である。RおよびR'は一緒になってポリメチレンまたはアルキル置換ポリメチレン基を表し、これにより窒素原子と環状化合物（すなわち、1環のヒドロカルビルジチオカルバメート）を形成する。一般に、ヒドロカルビル基の各々は少なくとも2つの炭素原子を含有し、そして50またはそれ以上の炭素原子を含有することができる。ジヒドロカルビル（または1環のヒドロカルビル）ジチオカルバメート塩の中に存在する金属化合物は1価または多価の金属であることができるが、多価金属の塩は潤滑粘性油中の溶解度がすぐれる傾向があるので、多価金属は好ましい。こうして、アルカリ金属の1環のヒドロカルビルまたはジヒドロカルビルジチオカルバメートを油溶性の場合使用するが、好ましい塩は、例えば、1種または1種以上のアルカリ土類金属、亜

鉛、カドミウム、マグネシウム、スズ、モリブデン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、クロム、鉛などを包含する。第II族の金属の金属ジヒドロカルビルジチオカルバメートは好ましい。

【0047】本発明の組成物の中に使用できるジチオカルバミン酸の金属塩を選択するとき、金属塩が適切に油溶性であるかぎり、R、R'および金属は変化させることができる。鉱物のベースの素材の性質および型、処理した潤滑油について考えられる使用の型は、金属塩の選択のとき考慮すべきである。

【0048】金属ジヒドロカルビルジチオカルバメートの金属構成成分は通常簡単な金属カチオンである。しかしながら、ある種の多価金属誘導体、例えば、スズおよび鉛化合物の場合において、金属構成成分それ自体はヒドロカルビル置換されることができる（例えば、 $(RR'N-CSS-)_xMR_1R_2$ 、式中Mは多価金属であり、R、R'、 R_1 および R_2 は、独立に、ヒドロカルビル基であり（および、必要に応じてRおよびR'は一緒になって単一の環状ヒドロカルビル基である）ここで炭素原子の合計の数は化合物を油溶性にするために十分であり、そしてxはMの残りの原子価を満たすために十分である整数である）。例えば、米国特許第2,786,814号に記載されている技術は、このようなヒドロカルビル置換金属ジチオカルバメートの調製に使用できる。

【0049】ジチオカルバミン酸の金属塩の混合物を、また、本発明において有用であると考えられる。このような混合物は、まずジチオカルバミン酸の混合物を調製し、次いで前記酸混合物を金属塩に転化することによって調製することができるか、あるいは種々の金属塩を調製し、次いで混合して所望の生成物を生成することができる。こうして、本発明の組成物の中に混入できる混合物は、単に異なる金属のジチオカルバミン酸化合物の物理学的混合物であるか、あるいは同一の多価金属原子に結合した異なるジチオカルバメートを有する化合物であることができる。

【0050】アルキル基の例は、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、トリデシル、ペンタデシルおよびヘキサデシル基であり、それらの異性体を包含する。シクロアルキル基の例は、シクロヘキシルおよびサイクロヘプチル基を包含し、そしてアラルキル基の例はベンジルおよびフェネチルを包含する。ポリメチレン基の例は、ペンタメチレンおよびヘキサメチレン基を包含し、そしてアルキル置換ポリメチレン基はメチルペンタメチレン、ジメチルペンタメチレン基などを包含する。

【0051】本発明の組成物中の成分a)として有用な金属ジチオカルバメートの特定の実施例は、次のものを包含する：亜鉛ジブチルジチオカルバメート、亜鉛ジアミルジチオカルバメート、亜鉛ジ（2-エチルヘキシル）ジチオカルバメート、カドミウムジブチルジチオ

カルバメート、カドミウムジオクチルジチオカルバメート、カドミウムオクチルブチルジチオカルバメート、マグネシウムジブチルジチオカルバメート、マグネシウムジオクチルジチオカルバメート、カドミウムジセチルジチオカルバメート、銅ジアミルジチオカルバメート、ナトリウムジオクチルジチオカルバメート、鉛ジオクチルジチオカルバメート、ニッケルジヘプチルジチオカルバメート、カルシウムジ-2-エチルヘキシルジチオカルバメートなど。

【0052】本発明の組成物において利用するジチオカルバミン酸の種々の金属塩は、この分野においてよく知られており、そして既知の技術により調製することができる。参照、例えば、ウルマン、工業化学の百科事典 (Ullmann, Encyclopaedia der Technischen Chemie)、Band 10, Verlag Chemie, Weinheim, 著作権1975, pp. 167-170 (およびその中に引用された参考文献)；ソーン (Thorn) およびルドウィッヒ (Ludwig)、ジチオカルバメートおよび関係する化合物 (The Dithiocarbamates and Related Compounds), Elsevier Publishing Company, 1962, pp. 12-37 (およびその中に引用された参考文献)；デレピン (Delepine), Compt. Rend., 144, 1125 (1907)；ウィットバイ (Whitby) ら、プロシーイングス・アンド・トランスサクション・オブ・ザ・ロイヤル・ソサイエティ・オブ・カナダ (Proceedings and Transactions of The Royal Society of Canada), XVIII, 111-114 (1924) (およびその中に引用された参考文献)；チャブリエル (Chabrier) ら、ブレン・デ・ラ・ソシエテ・ヒミクエ・デ・フランス (Bulletin de la Societe Chimique De France), 1950, p. 43以降 (およびその中に引用された参考文献)；および米国特許第1, 622, 534号、米国特許第1, 921, 091号、米国特許第2, 046, 875号、米国特許第2, 046, 875号、米国特許第2, 046, 876号、米国特許第2, 258, 874号、米国特許第3, 513, 094号、米国特許第3, 630, 897号、米国特許第4, 178, 258号および米国特許第4, 226, 733号。

【0053】ホウ素は金属元素ではないが、ホウ素トリス (ジヒドロカルビルジチオカルバメート) は本発明の組成物の成分a) として、個々にまたは1種または1種以上の金属ジヒドロカルビルジチオカルバメートと組み合わせて使用することができる。このようなホウ素ジチオカルバメートの調製に適当な方法は、米国特許第4, 879, 071号に記載されている。

【0054】金属ジヒドロカルビルジチオカルバメートの誘導体は、金属ジヒドロカルビルジチオカルバメートに加えてまたはその代わりに使用できる。このような誘導体は、なかでも、次のものを包含する：ジチオカルバメート誘導ホスフェート、例えば、米国特許第4, 919, 830号に記載されているもの、N, N-ジオルガノジチオカルバメートと塩化チオニルとの反応生成物、例えば、米国特許第4, 867, 893号に記載されているもの、N, N-ジオルガノジチオカルバメート-アルキルチオスルフィニルハライドの反応生成物、例えば、米国特許第4, 859, 356号に記載されているもの、ハロゲン化EPDMターポリマーおよびアルカリ金属ジアルキルジチオカルバメート、例えば、米国特許第4, 502, 972号に記載されているもの、および硫化金属ジヒドロカルビルジチオカルバメート、例えば、米国特許第4, 360, 438号に記載されているもの。さらに、金属ジヒドロカルビルジチオカルバメートは他のカルバメート、例えば、1, 2-ジカルベトキシエチルジアルキルジチオカルバメート、例えば、米国特許第4, 479, 883号に記載されているもの；または米国特許第3, 890, 363号に記載されている型のメルカプトアルカン酸ジチオカルバメートと組み合わせ使用できる。

【0055】異なる金属ジヒドロカルビルジチオカルバメートの混合物ならびに (1) 1種または1種以上の金属ジヒドロカルビルジチオカルバメートおよび (2) 1種または1種以上の金属ジヒドロカルビルジチオカルバメートの組み合わせを、本発明の実施において成分a) として使用することができる。

【0056】成分b)

本発明の組成物の他方の欠くことのできない添加成分は、1種または1種以上の油溶性添加組成物であり、この油溶性添加組成物は、少なくとも1種の塩基性窒素および/または少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する灰不分散剤を、(1) 少なくとも1種の無機のリンの酸または無水物、または少なくとも1種のその部分的または完全なイオウ類似体、またはそれらの任意の組み合わせ、または(11) 少なくとも1種の水-加水分解性有機リン化合物-リンの酸の水-加水分解性エステル-および水、および(111) 少なくとも1種のホウ素化合物、を、同時にまたは任意の順序で、加熱することからなる方法により形成され、こうして、リンおよびホウ素を含有する組成物が形成され、そして(11) および(111) を使用するとき、水が除去されている。成分(1) または(11) および(111) と同時にまたは任意の順序で加熱する灰不分散剤は、好ましくは、塩基性窒素および/または少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する予備形成された灰不分散剤である。こうして、例えば、慣用方法で形成された適当な灰不分散剤を1種または1種以上のホウ素化合物と加熱

し、次いで生ずる生成物の混合物を(1)1種または1種以上の無機リン化合物または(11)1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物および水と加熱することができ、こうして液体のリンおよびホウ素を含有する組成物〔成分b)〕が形成する。逆に、予備形成した灰不分散剤を(1)および1種または1種以上の無機リン化合物または(11)1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物および水と加熱し、次いで生成物の混合物を1種または1種以上のホウ素化合物と加熱することができ、こうして液体のリンおよびホウ素を含有する組成物が形成する。成分b)を形成する好ましい方法は、予備形成した灰不分散剤を1種または1種以上の無機リン化合物および1種または1種以上のホウ素化合物と加熱して、液体のリンおよびホウ素を含有する組成物を形成することである。換言すると、成分b)を好ましい方法で形成するために、予備形成した灰不分散剤を1種または1種以上の無機リン化合物および1種または1種以上のホウ素化合物と同時に加熱する。すべての場合において、生ずる液体生成物の組成物は、化学分析すると、リンおよびホウ素の両者の存在を明らかにする。

【0057】塩基性窒素および／または少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する予備形成した灰不分散剤を利用するよりむしろ、手順により成分b)を生成することができる：

1) 1種または1種以上の適当なホウ素化合物（例えば、ホウ素エステルまたはホウ素酸化物）の存在下に灰不分散剤を形成し、次いで生ずる組成物を(1)1種または1種以上の無機リン化合物または(11)1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物および水と加熱する；あるいは

2) (1)1種または1種以上の適当な無機リン化合物（例えば、リンの酸化物または硫化物）の存在下に灰不分散剤を形成し、次いで生ずる組成物を1種または1種以上のホウ素化合物と加熱するか、あるいは(11)1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物の存在下に灰不分散剤を形成し、次いで生ずる組成物を1種または1種以上のホウ素化合物と水の存在下に加熱する；あるいは

3) 1種または1種以上の適当なホウ素化合物（上の1)を参照）および1種または1種以上の適当な無機リン化合物（上の2)を参照）の存在下に灰不分散剤を形成するか、あるいは1種または1種以上のホウ素化合物および1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物の存在下に灰不分散剤を形成し、そして灰不分散剤の形成の間または後に、水の存在下に灰不分散剤を加熱する；あるいは

4) 1種または1種以上のホウ素化合物を灰不分散剤の形成において使用した塩基性窒素および／またはヒドロキシル基を含有する反応成分と、生ずるホウ素化反応

成分を使用して、加熱して灰不分散剤を形成し、次いで生ずる灰不分散剤を(1)1種または1種以上の無機リン化合物または(11)1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物と水の存在下に加熱する；あるいは

5) 1種または1種以上の無機リン化合物または(11)1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物を水の存在下に、灰不分散剤の形成に使用した塩基性窒素および／またはヒドロキシル基を含有する反応成分と、生ずる灰不分散剤を使用して、加熱して灰不分散剤を形成し、次いで生ずる灰不分散剤を1種または1種以上のホウ素化合物と加熱する；あるいは

6) (1)1種または1種以上の無機リン化合物および1種または1種以上のホウ素化合物または(11)水の存在下に1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物および1種または1種以上のホウ素化合物を、ホウ素化合物を灰不分散剤の形成において使用した塩基性窒素および／またはヒドロキシル基を含有する反応成分と、生ずるリン酸化反応成分およびホウ素化反応成分を使用して、加熱して灰不分散剤を形成する。

【0058】すべての場合において、最終生成物の組成物〔成分b)〕は、分析すると、ホウ素およびリンの存在を明らかにする液体組成物であるべきである。このような生成物の組成物は、また、分散性質を示すべきである。成分b)の形成において使用した灰不分散剤が液体でなく、むしろ全体または一部分が室温（例えば、25℃）において凝集物の固体状態である場合において、このような分散剤を適当な溶媒または希釈剤（極性または非極性、分散剤の溶解に要求されるような）の中に溶解した後、分散剤をリン酸化および／またはホウ素化（場合に依じて）して成分b)を形成することができる。これに関して、このような固体状態の分散剤に関してここで使用する句「こうして液体組成物が形成される」は、このような溶媒または希釈剤を包含する成分b)が室温（例えば、25℃）において凝集の液体状態であるが、低温において、分散剤は全体または一部分が固体状態に戻ることを意味する。もちろんいずれの場合においても、成分b)は、下に記載するように、このような用語の意味内で油性でなくてはならない。

【0059】成分b)を形成するとき使用する方法に無関係に、液体組成物の中にマクロの（すなわち、非分散性）固体が形成するか、あるいは残留する場合において、このような固体は除去すべきであり、そして普通の技術、例えば、濾過、遠心、デカンテーションなどより、容易に除去することができる。

【0060】しかしながら、本発明の実施において成分b)として使用する調製される最終生成物の組成物の実際の化学構造は、絶対的確かさで知られていない。リンを含有する部分およびホウ素を含有する部分は灰不分散剤に化学的に結合していると信じられるが、成分b)

は全体がまたは一部分がリンおよび／またはホウ素を含有する種または部分を含有するミセル構造である可能性がある。こうして、本発明は成分b)に関して特定の構造の立体配置に限定されず、そしてそれに限定されると解釈すべきではない。上に記載したように、要求されるすべてのことは、成分b)が油溶性の液体であること、および分析した場合リンおよびホウ素の両者の存在を明らかにすることである。さらに、成分b)は分散性質を有すべきである。

【0061】種々の標準の方法を使用してリン酸化およびホウ素化された分散剤をその中のリンおよびホウ素の存在について分析することができるが、ASTMD 4951に記載されている分析手順を使用することが望ましい。この手順において、パーキン・エルマー・プラズマ(Perkin Elmer Plasma)40エミッション・スペクトロメーター(Emission Spectrometer)を使用することは便利である。許容される測定のための分析する波長は、それぞれ、213.618 nmおよび249.773 nmである。

【0062】本発明の組成物中の成分b)として利用するリン酸化およびホウ素化された分散剤は、それらの利用する状態にあるとき、重量基準で、少なくとも100 ppm、好ましくは少なくとも500 pp、より好ましくは少なくとも1000 ppmのリン含量および少なくとも100 ppm、好ましくは少なくとも500 pp、より好ましくは少なくとも1000 ppmのホウ素含量を有すべきである。成分b)は、リンおよびホウ素を含有する種または部分の外に、化学的種および／または部分、例えば、窒素および／または酸素および／またはイオウを含有する種または部分を、初期の灰不含分散剤それ自体の必須部分を形成する塩基性および／またはヒドロキシル基の上に含有することができることを理解すべきである。また、有機のリンを含有する化合物は無機リン化合物と一緒に成分b)の形成において使用できる。さらに、1種または1種以上の無機リン化合物は、例えば、リンおよびイオウの混合物を加熱してリン硫化物を形成するか、あるいは1種または1種以上の有機リン化合物を処理してその全体または一部分を1種または1種以上の無機リン化合物に転化することによって、その場で形成することができる。また、無機のリンを含有する化合物は、水および1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物と一緒に、成分b)の形成において使用することができる。さらに、1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物は、例えば、1種または1種以上のアルコールまたはフェノールの混合物を1種または1種以上のリンハロゲン化物(例えば、PCl₃、POCl₃、PSCl₃、RPCl₂、ROPCl₂、RSCl₂、RPOCl₂、ROPOCl₂、RSP OCl₂、ROPSCl₂、PSPSCl₂、R₂PCl、

(RO)₂PCl、(RS)₂PCl、(RO)(RS)PCl、R₂POCl、(RO)₂POCl、(RO)(RS)POCl、R₂PSCl、(RO)₂PSCl、(RS)₂PSClなど(ここで各Rは、独立に、ヒドロカルビル基である)と加熱し、そして水をこの系に導入して、そのように形成した水-加水分解性リンエステルを加水分解することによって、その場で形成することができる。

【0063】ここで使用するとき、用語「リン酸化」は、灰不含分散剤が(1)1種または1種以上の無機リン化合物または(11)1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物および水と加熱されており、こうして生ずる生成物が、分析するとき、リンの存在を明らかにすることを意味する。同様に、ここで使用するとき、用語「ホウ素化」は、灰不含分散剤が1種または1種以上のホウ素化合物と加熱されており、こうして生ずる生成物が、分析するとき、ホウ素の存在を明らかにすることを意味する。前述したように、リン酸化およびホウ素化された組成物の精確な化学的構成は絶対的な確実性をもって知られていない。こうして、用語「リン酸化」および「ホウ素化」は、生ずる組成物が化学的に結合したリンまたはホウ素を含有することを必要とするとして解釈すべきではない。化学反応は事実起こって少なくともある程度の化学的に結合したリンの部分および少なくともある程度の化学的に結合したホウ素の部分を含む組成物を生成すると信じられるが、このような元素のいずれかまたは両者の部分または種は、少なくとも一部分、ミセル構造の形態で存在することができるであろう。

【0064】種々の灰不含分散剤は、本発明の組成物の成分b)の形成において利用することができる。これらは次の型を包含する：A型-カルボキシル分散剤。これらの生成物は次の英国特許および米国特許を包含する多数の特許に記載されている：英国特許1,306,529および米国特許3,163,603；3,184,474；3,215,707；3,219,666；3,271,310；3,272,746；3,281,357；3,306,908；3,311,558；3,316,177；3,340,281；3,341,542；3,346,493；3,381,022；3,399,141；3,415,750；3,433,744；3,444,170；3,448,048；3,448,049；3,451,933；3,454,607；3,467,668；3,522,179；3,541,012；3,542,678；3,574,101；3,576,743；3,630,904；3,632,510；3,632,511；3,697,428；3,725,441；3,868,330；3,948,800；4,234,435；およびRe 26.433。

【0065】カルボキシル分散剤のある数のサブカテゴリーが存在する。成分b)の形成において使用する好ま

しい型を構成する1つのこのようなサブカテゴリーは、ポリアミンスクシンアミドおよびより好ましくはポリアミンスクシンイミドから構成され、ここでコハク酸基は少なくとも30個の炭素原子を有するヒドロカルビル置換を含有する。このような化合物の形成において使用するポリアミンはヒドロカルビル置換コハク酸またはその酸誘導体、例えば、無水物、低級アルキルエステル、酸ハライドまたは酸エステルとの反応のとき、イミド基を形成することができる少なくとも1つの第1アミノ基を含有する。このような分散剤の代表的な例は、米国特許第3,172,892号、米国特許第3,202,678号、米国特許第3,216,936号、米国特許第3,219,666号、米国特許第3,254,025号、米国特許第3,272,746号および米国特許第4,234,435号に記載されている。アルケニルスクシンイミドは、慣用方法により、例えば、アルケニルスクシン無水物、酸、酸-エステル、酸ハライド、または低級アルキルエステルを少なくとも1つの第1アミノ基を含有するポリアミンと加熱することによって形成することができる。アルケニルスクシン無水物は、オレフィンおよびマレイン酸無水物の混合物を約180~220℃に加熱することによって容易につくることができる。オレフィンでは好ましくは低級モノオレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンおよびポリマーまたはコポリマーである。アルケニル基のより好ましい源は、100,000またはそれ以上の数平均分子量を有するポリイソブテンである。なおより好ましい実施態様において、アルケニル基は約500~5,000、好ましくは約700~2,500、より好ましくは約700~1,400、ことに800~1,200の数平均分子量（詳細に後述する方法を使用して決定する）を有するポリイソブテニル基である。ポリイソブテンの調製において使用するイソブテンは、通常（しかし必ずしも必要ではないが）イソブテンおよび他のC₄-異性体、例えば、1-ブテンの混合物である。こうして、厳格に述べると、無水マレイン酸から形成したアクリル化剤およびこのようなイソブテンおよび他のC₄-異性体、例えば、1-ブテンの混合物からつくった「ポリイソブテン」は「ポリブテニルコハク酸無水物」と呼ぶことができ、そしてそれとつくったスクシンイミドは「ポリブテニルスクシンイミド」と呼ぶことができる。しかしながら、それは、それぞれ、「ポリブテニルコハク酸無水物」および「ポリブテニルスクシンイミド」のような物質を呼ぶ。ここで使用するとき、「ポリイソブテニル」を使用してアルケニル部分を意味し、このアルケニル部分は高度に純粋なイソブテンまたはイソブテンおよび他のC₄-異性体の不純物の混合物のいずれからつくられてもよい。

【0066】灰不分散剤の形成において使用できるポリアミンは、反応してイミド基を形成することができる

少なくとも1つの第1アミノ基を有するものを包含する。いくつかの代表例は、次の通りである：2またはそれ以上のアミノ基を含有する分枝鎖状アルカン、例えば、テトラアミノ-ネオペンタンなど；ポリアミノアルカノール、例えば、2-（2-アミノエチルアミノ）-エタノールおよび2-〔2-（2-アミノエチルアミノ）-エチルアミノ〕-エタノール；少なくとも1つが第1アミノ基である2またはそれ以上のアミノ基を含有するヘテロサイクル化合物、例えば、1-（β-アミノエチル）-2-イミダゾリドン、2-（2-アミノエチルアミノ）-5-ニトロピリジン、3-アミノ-N-エチルピペリジン、2-（2-アミノエチル）-ピリジン、5-アミノインドール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾールおよび4-（アミノメチル）-ピペリジン；およびアルキレンポリアミン、例えば、プロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、ジ-（1,2-ブチレン）-トリアミン、N-（2-アミノエチル）-1,3-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミンおよびテトラ（1,2-プロピレン）-ペンタミン。

【0067】最も好ましいアミンは、次の式で表わすことができるエチレンポリアミンである：

【0068】

【化2】 $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$

式中nは1~約10の整数である。これらの次のものを包含する：エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど、それらの混合物を包含する、この場合においてnは混合物の平均値である。これらのエチレンポリアミンは各端に第1アミノ基を有するので、モノ-アルケニルスクシンイミドおよびビス-アルケニルスクシンイミドを形成できる。商業的に入手可能なエチレンポリアミンの混合物は、通常、少量の分枝鎖状の種および環状の種、例えば、N-アミノエチルピペラジン、N, N'-ビス（アミノエチル）ピペラジン、N, N'-ビス（ピペラジニル）エタンなどの化合物を含有する。好ましい商業的混合物は、ジエチレントリアミン~ペンタエチレンヘキサミンに相当する範囲に入る全体の組成を有し、全体の構成がテトラエチレンペンタミンに一般に相当する混合物は最も好ましい。ポリアルキレンポリアミンの製造方法は既知でありそして文献に記載されている。参照、例えば、米国特許第4,827,037号およびその中に引用されている参考文献。

【0069】こうして本発明における使用にことに好ましい灰不分散剤は、ポリエチレンポリアミン、例えば、トリエチレンテトラミンまたはテトラエチレンペンタミンと炭化水素置換カルボン酸または無水物（または他の適当な酸誘導体）との反応生成物であり、前記炭化水素置換カルボン酸または無水物（または他の適当な酸

誘導体)は500~5,000、好ましくは700~2,500、より好ましくは700~1,400、ことに800~1,200の数平均分子量を有するポリオレフィン、好ましいポリイソブテンと不飽和ポリカルボン酸または無水物、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸など、2またはそれ以上のこのような物質の混合物を包含する、との反応により調製される。

【0070】ここで使用するとき、用語「スクシンイミド」はアミン反応成分と炭化水素置換カルボン酸または無水物(などの誘導体)の反応成分との完全な反応生成物を包含し、そして生成物が第1アミノ基および無水物部分の反応から生ずる型のイミド結合に加えて、アミド、アミジンおよび/または塩の結合を有することができる化合物を包含することを意図する。

【0071】アルケニルスクシンイミドのアルケニル基中の残留不飽和は、必要に応じて、反応部位として使用できる。例えば、アルケニル置換基は水素化してアルキル置換基を形成できる。同様に、アルケニル置換基中のオレフィン結合を硫化、ハロゲン化、ハイドロハロゲン化などすることができる。通常、このような技術の使用によりほとんど何も得られず、そしてこうして成分b)の前駆体としてアルケニルスクシンイミドの使用は好ましい。

【0072】成分b)の形成に使用できるカルボン酸分散剤の他のサブカテゴリーは、1~20個の炭素原子および1~20個のヒドロキシル基を有するアルコールのアルケニルコハク酸エステルおよびジエステルを包含する。代表例は米国特許第3,331,776号、米国特許第3,381,022号および米国特許第3,522,179号に記載されている。これらのエステルのアルケニルコハク酸部分は、前述のスクシンイミド、同一の好ましいおよび最も好ましいサブクラス、例えば、アルケニルコハク酸および無水物など(ここでアルケニル基は少なくとも30個の炭素原子を有する)を包含する、および著には、ポリイソブテニルコハク酸および無水物(ポリイソブテニル基は500~5,000、好ましくは700~2,500、より好ましくは700~1,400、ことに800~1,200の数平均分子量を有する)のアルケニルコハク酸部分に相当する。スクシンイミドの場合のように、アルケニル基はハロゲン化するか、あるいはオレフィン系二重結合を含む他の反応に付すことができる。

【0073】エステルの調製において有用なアルコールは、次のものを包含する:メタノール、エタノール、2-メチルプロパノール、オクチルデカノール、エイコサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセロール、ソルビトール、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロ-

ルブタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなど。

【0074】コハク酸エステルは、アルケニルコハク酸、無水物またはアルコールとの低級アルキルエステル(例えば、C₁-C₄)エステルの混合物を単に加熱することによって容易に調製される。酸-エステルの場合において、より少ないアルコールを使用する。事実、アルケニルコハク酸無水物から調製した酸-エステルは水を発生しない。他の方法において、アルケニルコハク酸または無水物は適当なアルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなど、それらの混合物を包含する、と単に反応させることができる。

【0075】成分b)の形成において有用なカルボン酸分散剤のなその他のサブカテゴリーは、アルケニルコハク酸エステル混合物からなる。これらは、前述のアルケニルコハク酸、無水物または低級アルキルエステルなどをアルコールおよびアミンと順次にまたは混合物で加熱することによってつくることができる。前述のアルコールおよびアミンは、また、この実施態様において有用である。あるいは、アミノアルコールを単独でまたはアルコールおよび/またはアミンとともに使用してエステル-アミド混合物を形成することができる。アミノアルコールは1~20個の炭素原子、1~4個のヒドロキシ基および1~4個のアミン窒素原子を含有することができる。例はエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-エタノール-ジエチレントリアミン、およびトリメタノールアミンである。

【0076】ここで再び、コハク酸エステル-アミドのアルケニル基を水素化するか、あるいはオレフィン二重結合を含む他の反応に付すことができる。

【0077】適当なエステル-アミド混合物の代表例は、米国特許第3,184,474号、米国特許第3,576,743号、米国特許第3,632,511号、米国特許第3,804,763号、米国特許第3,836,471号、米国特許第3,862,981号、米国特許第3,936,480号、米国特許第3,948,800号、米国特許第3,950,341号、米国特許第3,957,854号、米国特許第3,957,855号、米国特許第3,991,098号、米国特許第4,071,548号および米国特許第4,173,540号に記載されている。

【0078】成分b)の形成において有用なカルボン酸分散剤のなその他のサブカテゴリーは、ヒドロキシアリールスクシンイミドのマンニツヒに基づく誘導体からなる。このような化合物は、ポリアルケニルコハク酸無水物をアミノフェノールと反応させて、N-(ヒドロキシアリール)ヒドロカルビルスクシンイミドを生成し、次いでこれをアルケニルジアミンまたはポリアルキレンポリアミンおよびアルデヒド(例えば、ホルムアルデヒド)とマンニツヒ塩基反応において反応させることによ

ってつくることができる。このような合成の詳細は、米国特許第4,354,950号に記載されている。前述の他のカルボン酸分散剤の場合におけるように、アルケニルコハク酸無水物などのアシル化剤は500~5,000、好ましくは700~2,500、より好ましくは700~1,400、ことに800~1,200の数平均分子量を有するポリオレフィン、好ましくはポリイソブテンから誘導される。同様に、ポリアルケニル置換基中の残留不飽和は、例えば、水素化、硫化などにより、反応部位として使用することができる。

【0079】B型-ヒドロカルビルポリアミン分散剤。成分b)の形成において使用できる灰不含分散剤のこのカテゴリーは、当業者によく知られており、そして文献に完全に記載されている。ヒドロカルビルポリアミンの分散剤は、一般に、平均少なくとも約40個の炭素原子を有する脂肪族または脂環族ハロゲン化物（またはそれらの混合物）を1種または1種以上のアミン、好ましくはポリアルキレンポリアミンと反応させることによって調製される。このようなヒドロカルビルポリアミンの例は、米国特許第3,275,554号、米国特許第3,438,757号、米国特許第3,454,555号、米国特許第3,565,804号、米国特許第3,671,511号、米国特許第3,821,302号、米国特許第3,394,576号および欧州特許発行第382,405号に記載されている。一般に、ヒドロカルビル置換ポリアミンは分子の中に塩基性窒素を含有する高分子量のヒドロカルビル-N-置換ポリアミンである。ヒドロカルビル基は、典型的には、約750~10,000、より通常約1,000~5,000の範囲の数平均分子量を有する。

【0080】ヒドロカルビル基は脂肪族または脂環族であることができ、そして石油の鉱油中の外来の量の芳香族成分を除外して、芳香族不飽和を含有しないであろう。ヒドロカルビル基は0~2の不飽和部位、好ましくは0~1のエチレン不飽和部位を有する通常分枝鎖状鎖であろう。ヒドロカルビル基は好ましくは石油鉱油、またはポリオレフィン、ホモポリマーまたはより高いオーダー（higher-order）ポリマー、または2~6個の炭素原子を有する1-オレフィンから誘導される。エチレンは好ましくは高級オレフィンと共重合して油溶性を保証する。ポリマーの例はポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ-1-ブテンなどを包含する。ポリオレフィン基は、通常、連鎖に沿って6炭素原子当たり少なくとも1つの分枝鎖、好ましくは連鎖に沿って4炭素原子当たり少なくとも1つの分枝鎖を有するであろう。これらの分枝鎖状炭化水素は3~6個の炭素原子を有するオレフィン、好ましくは3~4個の炭素原子を有するオレフィンの重合により容易に調製される。

【0081】ヒドロカルビルポリアミン分散剤の調製において、定義した構造を有する単一の化合物はめったに

使用されないであろう。ポリマーおよび石油誘導炭化水素基の両者では、組成物は種々の構造および分子量を有する物質の混合物である。したがって、分子量に関する、数平均分子量を意図する。さらに、特定の炭化水素基に関すると、この基は商業的に入手可能である材料内に通常含有される混合物を包含する。例えば、ポリイソブチレンはある範囲のを有することが知られており、そして少量の非常に高い分子量の物質を含むことができる。

10 【0082】とくに好ましいヒドロカルビル置換アミンまたはポリアミンはポリイソブテニルクロライドから調製される。

【0083】ヒドロカルビル置換ポリアミンの調製に使用するポリアミンは、好ましくは2~約12個のアミン窒素原子および2~約40個の炭素原子を有するポリアミンである。ポリアミンをヒドロカルビルハライド（例えば、クロライド）と反応させて、ヒドロカルビル置換ポリアミンを生成する。ポリアミンは好ましい約1:1~約10:1の炭素対窒素の比を有する。

20 【0084】ヒドロカルビル置換アミンのアミン部分は、(A) 水素、および (b) 約1~約10個の炭素原子のヒドロカルビル基から選択される置換基で置換されることができる。

【0085】ヒドロカルビル置換ポリアミンのポリアミン部分は、(A) 水素、(B) 1~約10個の炭素原子のヒドロカルビル基、(C) 2~約10個の炭素原子のアシル基、および (D) (B) および (C) のモノケト、モノヒドロキシ、モノニトロ、モノシアノ、低級アルキルおよび低級アルコキシ誘導体から選択される置換基で置換されることができる。

30 【0086】低級アルキルまたは低級アルコキシのような用語で使用するとき「低級」は、1~約6個の炭素原子を有する基を意味する。

【0087】ヒドロカルビル置換アミンまたはポリアミン中の窒素の少なくとも1つは、塩基性窒素原子、すなわち、強酸で滴定可能なものである。

40 【0088】分散剤の形成において使用するアミンまたはポリアミン中の置換基の記載において使用する「ヒドロカルビル」は、炭素および水素から構成され、脂肪族、脂環族、芳香族またはそれらの組み合わせ、例えば、アルキルであることができる有機基を意味する。好ましくは、ヒドロカルビル基は脂肪族不飽和、すなわち、エチレンおよびアセチレン、とくにアセチレン不飽和を比較的含有しない。分散剤の形成に使用するヒドロカルビル置換ポリアミンは、一般にN-置換ポリアミンであるが、これは必ずしも必要ではない。分散剤のアミン部分の中に存在することができるヒドロカルビル基および置換ヒドロカルビル基の例は、次の通りである：アルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルなど、アル

27

ケニル、例えば、プロベニル、イソブテニル、ヘキセニル、オクテニルなど、ヒドロキシアルキル、例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソプロピル、4-ヒドロキシブチルなど、ケトアルキル、例えば、2-ケトプロピル、6-ケトオクチルなど、アルコキシおよび低級アルケノキシアルキル、例えば、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシエチル、プロポキシプロピル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)エチル、3, 6, 9, 12-テトラオキシテトラデシル、2-(2-エトキシエトキシ)ヘキシルなど。

【0089】ヒドロカルビル置換アミンの調製において有用な典型的なアミンは、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミンなどを包含する。このようなアミンは商業的に入手可能であるか、あるいはこの分野において知られている手順により調製される。

【0090】ポリアミン成分は、また、ヘテロサイクルポリアミン、ヘテロサイクル置換アミンおよび置換ヘテロサイクル化合物を含有することができ、ここでヘテロサイクルは1種または1種以上の酸素および/または窒素を含有する5〜6員の環からなる。このようなヘテロサイクルは飽和または不飽和でありそして前述の(A)、(B)、(C)および(D)から選択される基で置換されることができる。ヘテロサイクルの例は、ピペラジン、例えば、2-メチルピペラジン、1, 2-ビス(N-ピペラジニル)-エタン、およびN, N'-ビス(N-ピペラジニル)ピペラジン、2-メチルイミダゾリン、3-アミノピペリジン、2-アミノピペリジン、2-(β-アミノエチル)-3-ピロリジン、3-アミノピロリジン、N-(3-アミノプロピル)モルホリンなどである。ヘテロサイクル化合物のうちで、ピペラジンは好ましい。

【0091】ヒドロカルビルポリアミン分散剤の形成に使用できる典型的なポリアミンは、次のものを包含する：エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、メチルアミノプロピレンジアミン、N-(β-アミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジ(β-アミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジ(β-アミノエチル)イミダゾリドン-2、N-(β-シアノエチル)エタン-1, 2-ジアミン、1, 3, 6, 9-テトラアミノオクタデカン、1, 3, 6-トリアミン-9-オキサデカン、N-メチル-1, 2-プロパンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールなど。

【0092】適当なポリアミンの他の群は、アルキレン基が炭素含量で異なるポリアルキレンアミン、例えば、

28

ビス(アミノプロピル)エチレンジアミンである。このような化合物は、アクリロニトリルを、エチレンアミン、例えば、式 $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$ (式中nは1〜5の整数である)を有するエチレンアミンと反応させ、次いで生ずる中間体を水素化することによって調製される。こうして、エチレンジアミンおよびアクリロニトリルから調製される生成物は式 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$ を有する。

【0093】多くの場合において、ヒドロカルビル置換ポリアミンの調製において反応成分として使用するポリアミンは単一の化合物でなく、1つまたはいくつかの粗生成物が主要比率を占め、示した平均組成を有する混合物である。例えば、アジリジンの重合または1, 2-ジクロロエタンおよびアンモニアの反応により調製されるテトラエチレンペンタミンは、両者の低級および高級アミンのメンバー、例えば、トリエチレントトラミン、置換ピペラジンおよびペンタエチレンヘキサミンを有するであろうが、組成物はだいたいテトラエチレンペンタミンであり、そして合計のアミン組成物の実験式はテトラエチレンペンタミンのそれに密接に近似するであろう。最後に、本発明において使用するヒドロカルビル置換ポリアミンの調製において、ポリアミンの種々の窒素原子が幾何学的に同等である場合、いくつかの置換異性体は可能でありそして最後に生成物に包含される。ポリアミンおよびそれらの反応の調製方法は、次の文献に記載されている：シグウィック(Sidgwick)、窒素の有機化学(The Organic Chemistry of Nitrogen)、Clarendon Press、オックスフォード、1966；ノリアー(Nollner)、または有機組成物の化学(Chemistry of Organic Compounds)、Saunders、フィラデルフィア、第2版、1957；およびカーカー-オスマー(Kirk-Othmer)、化学技術の百科辞典(Encyclopedia of Chemical Technology)、第2版、ことにVol. 2, pp. 99-116。

【0094】本発明における使用する好ましいヒドロカルビル置換ポリアルキレンポリアミンは、次の式により表すことができる：

【0095】

【化3】 $R_1NH-(R_2-NH-)_\alpha-H$

式中 R_1 は約750〜約10,000の平均分子量を有するヒドロカルビルであり、 R_2 は2〜6個の炭素原子を有するアルキレンであり、そして α は0〜約10の整数である。

【0096】好ましくは、 R_1 は約1,000〜約10,000の平均分子量を有するヒドロカルビルである。好ましくは、 R_2 は2〜3個の炭素原子を有するアルキレンであり、そして α は好ましくは1〜6の整数で

ある。

【0097】C型-マンニヒポリアミンの分散剤。

成分b)の形成において利用できる灰不含分散剤のこのカテゴリーは、アルキルフェノールと1種または1種以上の1～約7個の炭素原子を有する脂肪族アルデヒド（ことにホルムアルデヒドおよびその誘導体）との反応生成物、およびポリアミン（ことに前述の型のポリアルキレンポリアミン）から構成される。これらのマンニヒポリアミンの例は、次の米国特許に記載されている：2,459,112；2,962,442；2,984,550；3,036,003；3,166,516；3,236,770；3,368,972；3,413,347；3,442,808；3,448,047；3,454,497；3,459,661；3,493,520；3,539,633；3,558,743；3,586,629；3,591,598；3,600,372；3,634,515；3,649,229；3,697,574；3,703,536；3,704,308；3,725,277；3,725,480；3,726,882；3,736,357；3,751,365；3,756,953；3,793,202；3,798,165；3,798,247；3,803,039；3,872,019；3,980,569；および4,011,380。

【0098】マンニヒポリアミンの分散剤のポリアミン基は、構造-NH-（式中窒素の2つの残りの原子価は前記窒素原子に結合した水素、アミノまたは有機基により満足されている）の基を含有することによって特性決定されるポリアミンから誘導される。これらの化合物は、脂肪族、芳香族、複素環族および炭素環族のポリアミンを包含する。マンニヒポリアミンの分散剤中の油性ヒドロカルビル基の源は、よく知られている手順に従うヒドロキシ芳香族化合物と、ヒドロカルビル供与因子または炭化水素源との反応生成物からなるヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物である。ヒドロカルビル置換基はヒドロキシ芳香族化合物に実質的な油性を付与しそして、好ましくは、実質的に脂肪族の特性を有する。普通に、ヒドロカルビル置換基は少なくとも約40個の炭素原子を有するポリオレフィンから誘導される。炭化水素源は、ヒドロカルビル基を油性とするペンダント（pendant）基を実質的に含有すべきでない。許容される置換基の例は、ヒドロキシ、エーテル、カルボキシ、ニトロおよびシアノである。しかしながら、これらの置換基は好ましくは約10重量%以下の炭化水素源からなる。

【0099】マンニヒポリアミンの分散剤の調製のために好ましい炭化水素源は、実質的に飽和の石油留分およびオレフィンポリマー、好ましくは2～約30個の炭素原子を有するモノオレフィンのポリマーから誘導されるものである。炭化水素源は、例えば、オレフィン、例えば、エチレン、プロペン、1-ブテン、イソブテ

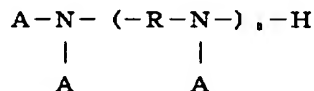
ン、1-メチルシクロヘキセン、2-ブテンおよび3-ペンテンのポリマーから誘導することができる。また、このようなオレフィンと他の重合可能なオレフィン系物質、例えば、スチレンとのコポリマーである。一般に、これらのポリマーは、油性を保存するために、少なくとも80重量%、好ましくは約95重量%の脂肪族モノオレフィンから誘導された単位を含有する。炭化水素源は、一般に、分散剤に実質的に油性を付与するために、少なくとも約40、好ましくは少なくとも約50個の炭素原子を有する。約600～5,000の数平均分子量を有するオレフィンは、反応の容易さおよび低いコストの理由で好ましい。しかしながら、より高い分子量のポリマーをまた使用することができる。ことに適当な炭化水素源はイソブチレンのポリマーである。

【0100】マンニヒポリアミンの分散剤は、一般に、ヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物とアルデヒドおよびポリアミンとの反応により調製される。典型的には、置換されたヒドロキシ芳香族化合物は、置換されたヒドロキシ芳香族化合物の1モル当たり、約0.1～約10モルのポリアミンおよび約0.1～約10モルのアルデヒドと接触させる。反応成分を混合し、そして約80℃の温度に加熱して反応を開始する。好ましくは、この反応は約100℃～約250℃の温度においてジオキサンする。生ずるマンニヒ生成物は、主として芳香族化合物とポリアミンとの間のベンジルアミン結合を有する。この反応は、不活性希釈剤、例えば、鉱油、ベンゼン、トルエン、ナフサ、リグロイン、または他の不活性溶媒中で実施して、粘度、温度および反応速度のコントロールを促進する。

【0101】ポリアミンはマンニヒポリアミンの分散剤の調製における使用に好ましく、そして適当なポリアミンは、次のものを包含するが、これらに限定されない：次の式のアルキレンジアミンおよびポリアルキレンポリアミン：

【0102】

【化4】



式中nは1～約10の整数であり、Rは1～約18個の炭素原子を有する2価のヒドロカルビル基であり、そして各Aは水素および10個までの炭素原子を有しかつ1または2つのヘキシル基で置換されていてもよい1価の脂肪族基から成る群より独立に選択される。最も好ましくは、Rは2～6個の炭素原子を有する低級アルキレン基であり、そしてAは水素である。

【0103】マンニヒポリアミンの分散剤の調製において適当なポリアミンは、次のものを包含するが、これらに限定されない：メチレンポリアミン、エチレンポリアミン、ブチレンポリアミン、プロピレンポリアミン、

31

ベンチレンポリアミン、ヘキシレンポリアミンおよびヘブチレンポリアミン。このようなアミンおよび関係するアルキル置換ピペラジンの高級同族体は、また、包含される。このようなポリアミンの特定の例は、次のものを包含する：エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、トリス（2-アミノエチル）アミン、プロピレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジ（ヘプタメチレン）トリアミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジ（トリメチレン）トリアミン、2-ヘプチル-3-（2-アミノプロピル）イミダゾリン、1, 3-ビス（2-アミノエチル）イミダゾリン、1-（2-アミノプロピル）ピペラジン、1, 4-ビス（2-アミノエチル）ピペラジンおよび2-メチル-1-（2-アミノプロピル）ピペラジン。2またはそれ以上のアミンの縮合により得られる高級同族体、ならびにポリオキシポリアミンは、また、有用である。

【0104】ポリアルキレンポリアミンは、それらの例を上に記載したが、コストおよび有効性の理由でマンニッヒポリアミンの分散剤の調製においてことに有用である。このようなポリアミンは、次の文献に記載されている：「ジアミンおよび高級アミン（Diamine and Higher Amines）」、カーク-オスマー（Kirk-Othmer）、化学技術の百科辞典（Encyclopedia of Chemical Technology）、第2版、Vol. 7、p. 22-39。ポリアミンは、最も便利には、エチレンイミンと開環因子、例えば、アンモニアとの反応により調製される。これらの反応は、環状縮合生成物、例えば、ピペラジンを包含するポリアルキレンポリアミンの多少複雑な混合物を生成する。それらの入手可能性のために、これらの混合物はマンニッヒポリアミンの分散剤の調製においてとくに有用である。しかしながら、満足すべき分散剤は、また、純粋なポリアルキレンポリアミンの使用により得られることを理解すべきである。

【0105】窒素原子上に1種または1種以上のヒドロキシアシル置換基を有するアルキレンジアミンおよびポリアルキレンポリアミンは、また、マンニッヒポリアミンの分散剤の調製において有用である。これらの物質は、典型的には、対応するポリアミンをエポキシド、例えば、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドと反応することによって得られる。好ましいヒドロキシアシル置換基置換ジアミンおよびポリアミンは、ヒドロキシアシル基が約10個より少ない炭素原子を有するものである。適当なヒドロキシアシル置換ジアミンおよびポリアミンは次のものを包含するが、これらに限定されない：N-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、N, N'-ビス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、モノ（ヒドロキシプロピル）ジエチレントリアミ

32

ン、ジ（ヒドロキシプロピル）テトラエチレンペンタミンおよびN-（3-ヒドロキシブチル）テトラメチレンジアミン。前述のヒドロキシアシル置換ジアミンおよびポリアミンのアミン基またはエーテル基を通ず縮合により得られる同族体は、また、有用である。

【0106】任意の普通のホルムアルデヒドを生ずる化合物は、マンニッヒポリアミンの分散剤の調製に有用である。このようなホルムアルデヒドを生ずる化合物は、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、トリオキシメチレン、水性ホルマリンおよび気体のホルムアルデヒドである。

【0107】D型-ポリマーのポリアミンの分散剤。塩基性アミン基および油性化基（例えば、少なくとも8個の炭素原子を有するペンダントアルキル基）を含有するポリマーは、また、本発明の組成物の成分b)の調製に適当である。このようなポリマーの分散剤は、ここで、ポリマーのポリアミンの分散剤と呼ぶ。このような物質は次のものを包含するが、これらに限定されない：デシルメチルアクリレート、ビニルデシルエーテルまたは比較的高い分子量のオレフィンとアミノアルキルアクリレートおよびアミノアルキルアクリルアミドのインターポリマー。ポリマーのポリアミンの分散剤の例は、次の特許に記載されている：米国特許第3, 329, 658号、米国特許第3, 449, 250号、米国特許第3, 493, 520号、米国特許第3, 519, 565号、米国特許第3, 666, 730号、米国特許第3, 687, 849号および米国特許第3, 702, 300号。

【0108】E型-後処理した塩基性窒素および/またはヒドロキシルを含有する灰不分散剤。

この分野においてよく知られているように、A~D型として上に述べた灰不分散剤を、1種または1種以上の適当な化合物、例えば、尿素、チオ尿素、2硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、低分子量の2塩基酸のアルデヒド、ニトリル、エポキシドなどで後処理することができる。このような後処理した灰不分散剤は、後処理した分散剤が塩基性窒素および/または1または2以上の残留ヒドロキシル基を含有するかぎり、本発明の組成物の成分b)の形成において使用することができる。あるいは、リン酸化およびホウ素化分散剤をこのような化合物で後処理することができる。同様に、後処理は後処理とホウ素化との間で実施するか、あるいは逆にホウ素化とリン酸化との間で実施することができる。後処理したリン酸化分散剤および後処理したホウ素化分散剤は、次の米国特許に記載されている：3, 036, 003；3, 087, 936；3, 200, 107；3, 216, 936；3, 254, 025；3, 256, 185；3, 278, 550；3, 218, 428；3, 280, 234；3, 281, 428；3, 282, 955；3, 312, 619；3, 366, 569；3, 367, 943；3, 373,

111; 3,403,102; 3,442,808; 3,455,831; 3,455,832; 3,493,520; 3,502,677; 3,513,093; 3,533,945; 3,539,633; 3,573,010; 3,579,450; 3,581,598; 3,600,372; 3,639,242; 3,649,229; 3,649,659; 3,658,836; 3,697,574; 3,702,757; 3,703,536; 3,704,308; 3,708,422; 4,025,445; および4,857,214。

【0109】C₆-C₉ラクトン、例えば、ε-カプロラクトンおよび必要に応じて例えば、米国特許第4,971,711号に記載するような他の後処理剤で後処理した、ヒドロキシアリールスクシンイミドのマンニツヒに基づく誘導体は、また、このような後処理したヒドロキシアリールスクシンイミドのマンニツヒに基づく誘導体が塩基性窒素および／または1または2以上のヒドロキシル基を含有するかぎり、本発明の組成物の成分b)の形成において使用することができる。成分b)の形成において利用できる追加の塩基性窒素および／またはヒドロキシル基を含有する灰不分散剤は、次の特許に記載されている：米国特許第4,971,711号、ならびに関係する米国特許第4,820,432号、米国特許第4,828,742号、米国特許第4,866,135号、米国特許第4,866,139号、米国特許第4,866,140号、米国特許第4,866,141号、米国特許第4,866,142号、米国特許第4,906,394号および米国特許第4,913,830号。

【0110】後処理した灰不分散剤の1つの好ましいカテゴリーは、(1)リンを含有するように、リン化合物と加熱するか、あるいはホウ素を含有するように、ホウ素化合物と加熱された、塩基性窒素および／またはヒドロキシル基を含有する灰不分散剤から構成されるが、ただしこのような後処理した分散剤が塩基性窒素および／または1または2以上の残留ヒドロキシル基を含有することを条件とする。このような分散剤の多数の例およびそれらの製造は、この開示の開始において述べた米国特許に記載されている。先行技術の型のホウ素を含有する後処理した灰不分散剤は、単にここに記載する方法でリン酸化を実施することによって、成分b)としての使用に適当な物質に転化することができる。必要に応じて、追加のホウ素を、また、先行技術の型の後処理したホウ素含有灰不分散剤の中に、ここに記載する方法で、リン酸化の前、間または後にホウ素化を実施することによって混入することができる。同様に、先行技術の型のリンを含有する後処理した灰不分散剤は、単にここに記載する方法でホウ素化を実施することによって、成分b)としての使用に適当な物質の中に混入することができる。必要に応じて、追加のリンを、また、先行技術の型の後処理したリン含有灰不分散剤の中に、

ここに記載する方法で、ホウ素化の前、間または後にリン酸化を実施することによって混入することができる。また、既にリンおよびホウ素の両者を含有する後処理した灰不分散剤をリン酸化および／またはホウ素化するために、ここに記載するリン酸化および／またはホウ素化の手順を使用することができ、再びこのような最初の後処理した分散剤は少なくとも多少の残留塩基性窒素および／または少なくとも多少の残留ヒドロキシル基を含有することを条件とする。

【0111】成分b)の形成に使用する灰不分散剤は、2種またはそれ以上の塩基性窒素および／または少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する混合物であることができる。こうして、例えば、上のA、B、C、DおよびEの分散剤を参照すると、次のような混合物を使用することができる：

- (1) 2種またはそれ以上の異なるA型分散剤；
- (2) 2種またはそれ以上の異なるB型分散剤；
- (3) 2種またはそれ以上の異なるC型分散剤；
- (4) 2種またはそれ以上の異なるD型分散剤；
- (5) 2種またはそれ以上の異なるE型分散剤；
- (6) 1種または1種以上のA型分散剤および1種または1種以上のB型分散剤；
- (7) 1種または1種以上のA型分散剤および1種または1種以上のC型分散剤；
- (8) 1種または1種以上のA型分散剤および1種または1種以上のD型分散剤；
- (9) 1種または1種以上のA型分散剤および1種または1種以上のE型分散剤；
- (10) 1種または1種以上のB型分散剤および1種または1種以上のC型分散剤；
- (11) 1種または1種以上のB型分散剤および1種または1種以上のD型分散剤；
- (12) 1種または1種以上のB型分散剤および1種または1種以上のE型分散剤；
- (13) 1種または1種以上のC型分散剤および1種または1種以上のD型分散剤；
- (14) 1種または1種以上のC型分散剤および1種または1種以上のE型分散剤；
- (15) 1種または1種以上のD型分散剤および1種または1種以上のE型分散剤；
- (16) 1種または1種以上のA型分散剤、1種または1種以上のB型分散剤および1種または1種以上のC型分散剤；
- (17) 1種または1種以上のA型分散剤、1種または1種以上のB型分散剤および1種または1種以上のD型分散剤；
- (18) 1種または1種以上のA型分散剤、1種または1種以上のB型分散剤および1種または1種以上のE型分散剤；
- (19) 1種または1種以上のA型分散剤、1種または1

1種以上のC型分散剤および1種または1種以上のD型分散剤；

(20) 1種または1種以上のA型分散剤、1種または1種以上のC型分散剤および1種または1種以上のE型分散剤；

(21) 1種または1種以上のA型分散剤、1種または1種以上のD型分散剤および1種または1種以上のE型分散剤；

(22) 1種または1種以上のB型分散剤、1種または1種以上のC型分散剤および1種または1種以上のD型分散剤；

(23) 1種または1種以上のB型分散剤、1種または1種以上のC型分散剤および1種または1種以上のE型分散剤；

(24) 1種または1種以上のB型分散剤、1種または1種以上のD型分散剤および1種または1種以上のE型分散剤；

(25) 1種または1種以上のC型分散剤、1種または1種以上のD型分散剤および1種または1種以上のE型分散剤；

(26) 1種または1種以上のA型分散剤、1種または1種以上のB型分散剤、1種または1種以上のC型分散剤、および1種または1種以上のD型分散剤；

(27) 1種または1種以上のA型分散剤、1種または1種以上のB型分散剤、1種または1種以上のE型分散剤、および1種または1種以上のD型分散剤；

(28) 1種または1種以上のA型分散剤、1種または1種以上のC型分散剤、1種または1種以上のD型分散剤、および1種または1種以上のE型分散剤；

(29) 1種または1種以上のB型分散剤、1種または1種以上のC型分散剤、1種または1種以上のD型分散剤、および1種または1種以上のE型分散剤；

(30) 1種または1種以上のA型分散剤、1種または1種以上のB型分散剤、1種または1種以上のC型分散剤、1種または1種以上のD型分散剤、および1種または1種以上のE型分散剤。

【0112】また、1種または1種以上の他の分散剤の型を使用するか、あるいは他の分散剤の型を使用しないかにかかわらず、任意の所定の分散剤は、次の成分からなることができることを理解すべきである：

(I) 少なくとも1つの成分が塩基性窒素を含有するが、ヒドロキシル基を含有せず、そして混合物の他の成分が少なくとも1つのヒドロキシル基を含有するが、塩基性窒素を含有しない混合物；

(II) 少なくとも1つの成分が塩基性窒素を含有するが、ヒドロキシル基を含有せず、そして混合物の他の成分が塩基性窒素および少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する混合物；

(III) 少なくとも1つの成分が少なくとも1つのヒドロキシル基を含有するが、塩基性窒素を含有せず、そ

して混合物の他の成分が塩基性窒素および少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する混合物；

(IV) 少なくとも1つの成分が塩基性窒素を含有するが、ヒドロキシル基を含有せず、そして混合物の他の成分が少なくとも1つのヒドロキシル基を含有するが、塩基性窒素を含有せず、そして混合物のなほ他の成分が塩基性窒素および少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する混合物。

【0113】環境および保存の問題のために、ハロゲン原子、例えば、塩素原子を含有する場合、それをわずかに含有する灰不分散剤を使用することが望ましい。こうして、このような問題を満足するために、全体の潤滑または機能流体組成物の、存在する場合、合計のハロゲン含量が100ppmを越えないように、灰不分散剤（ならびに本発明の組成物において使用する他の成分）を選択することが望ましい（が性能の観点からそれは必要ではない）。事実、より少ないほど、よりよい。同様に、本発明に従い、ハロゲン不含のベース油の中に溶解するとき、10重量%の濃度で、合計ハロゲン含量が、存在する場合、100ppmまたはそれより少ない、油性組成物を生ずる添加濃厚物を提供することは好ましい。

【0114】成分b)として使用するためのリン酸化およびホウ素化された灰不分散剤の形成に有用な適当なホウ素化合物は、例えば、ホウ素の酸、ホウ素酸化物、ホウ素エステル、およびホウ酸のアミン塩またはアンモニウム塩を包含する。化合物の例は、次のものを包含する：ホウ酸（時にはオルトホウ酸と呼ぶ）、ボロニックアシッド (boronic acid)、四ホウ酸、メタホウ酸、ピロホウ酸、このような酸のエステル、例えば、20またはそれ以上までの炭素原子を有するアルコールまたはポリオール（例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミンなど）とのモノー、ジーおよびトリー有機エステル、ホウ素酸化物、例えば、三酸化二ホウ素および三酸化二ホウ素水和物、およびアンモニウム塩、例えば、ホウ酸アンモニウム、ピロホウ酸アンモニウム。ホウ素ハライド、例えば、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素などは、使用可能であるが、ハロゲン原子をホウ素化分散剤の中に導入する傾向、すなわち、環境、毒物学および保存の観点から有害である特徴、があるので、望ましくない。アミンボランの付加物コポリマーおよびヒドロカルビルボランは、また、使用できるが、比較的高価である傾向がある。好ましいホウ素の化合物は、ホウ酸、 H_3BO_3 である。

【0115】リン酸化の操作を別としてホウ素化の操作をジオキサンする手順に関するそれ以上の詳細は、次の米国特許に記載されている：3,087,936；3,2

54,025; 3,281,428; 3,282,955;
3,284,410; 3,338,832; 3,344,06
9; 3,533,945; 3,718,663; 4,097,
389; 4,554,086; および4,634,543。

【0116】少なくとも1種の無機リン化合物および少
なくとも1種のホウ素化合物からのリン酸化およびホウ
素化分散剤の製造

上の(1)および(11)からリン酸化およびホウ素化
分散剤を製造する手順は、1種または1種以上の前述の
型の灰不含分散剤を少なくとも1種の無機リン化合物お
よび少なくとも1種のホウ素化合物と、液体のリンおよ
びホウ素を含有する組成物を生ずる条件下に、同時にま
たは連続的に、加熱することを包含する。このような生
成物の形成に有用な無機リン化合物の例は、次のものを
包含する：亜リン酸(H_3PO_3 、時には $H_2(HPO_3)$)
と書き、そして時にはオルト-亜リン酸およびホスホン
酸と呼ぶ)、リン酸(H_3PO_4 、時にはオルトリン酸と
呼ぶ)、ハイポリン酸($H_4P_2O_6$)、メタリン酸($H
PO_3$)、ピロリン酸($H_4P_2O_7$)、ハイポ亜リン酸
(H_3PO_2 、時にはホスフィン酸と呼ぶ)、ピロ亜リン
酸($H_4P_2O_5$ 、時にはピロホスホン酸と呼ぶ)、ホス
フィナス酸(H_3PO)、トリポリリン酸($H_5P
O_{10}$)、テトラポリリン酸($H_6P_4O_{13}$)、トリメタ
リン酸($H_3P_3O_9$)、三酸化リン、四酸化リン、五酸
化リンなど。部分的または完全なイオウ類似体、例え
ば、ホスホロテトラチオン酸(H_3PS_4)、ホスホロモ
ノチオン酸(H_3PO_3S)、ホスホロジチオン酸($H_3
PO_2S_2$)、ホスホロトリチオン酸(H_3POS_3)、ホ
スホラスセスキサルフアイド、ホスホラスヘプタサル
ファイド、および五硫化リン(P_2S_5)は、また、本発明
の実施において成分b)として使用するために適する生
成物の形成において使用することができる。また、無機
リンハライド、例えば、 PCl_3 、 PBr_3 、 $POCl_3$ 、 $PSCl_3$ などを使用できるが、好ましさに劣る。
好ましいリン化合物は、亜リン酸(H_3PO_3)である。

【0117】加熱するか、あるいは加熱している混合物
の中に供給するときの無機化合物の形態または組成はそ
の場で変化させることができることが理解されるであろ
う。例えば、加熱および/または水の作用は、ある種の
無機リン化合物を他の無機リン化合物または種に転化す
ることができる。起こりうるこのようなその場の転化
は、液体のリン酸化した灰不含分散剤が分析のときその
中のリン(ならびにホウ素)の存在を明らかにするかぎ
り、本発明の範囲内に入る。

【0118】必要に応じて、塩基性窒素の追加の源を無
機リン化合物-灰不含分散剤-ホウ素化合物の混合物の
中に含めて、灰不含分散剤が寄与する塩基性窒素のモル
量に等しい量までのモル量(原子比率)の塩基性窒素を
供給することができる。好ましい補助窒素化合物は、約
12~24個の炭素原子を有する長鎖の第1、第2およ

び第3アルキルアミンであり、それらのヒドロキシアル
キルおよびアミノアルキル誘導体を包含する。長鎖アル
キル基は、必要に応じて、1または2以上のエーテル基
を含有することができる。適当な化合物の例は、オレイ
ルアミン、N-オレイルトリメチレンジアミン、N-タ
ロウジエタノールアミン、N,N-ジメチルオレイルア
ミン、およびメリスチルオキサプロピルアミンである。

【0119】このプロセスを妨害しない潤滑添加剤にお
いて通常使用される他の物質、例えば、銅の表面を保護
する機能をするベンゾトリアゾール、例えば、低級(C
 $1-C_4$)アルキル置換ベンゾトリアゾールを、また、添
加することができる。

【0120】同時の加熱工程または順次の加熱工程は、
リンおよびホウ素の両者を含有する最終の液体組成物を
生成するために十分な温度において実施する。加熱は、
溶媒の不存在下に、灰不含分散剤および1種または1種
以上の適当な無機リン化合物、または1種または1種以
上の適当なホウ素化合物の混合物、または、好ましく
は、1種または1種以上の適当な無機リン化合物および
1種または1種以上の適当なホウ素化合物の組み合わせ
を加熱することによって、実施することができる。使用
する温度は、利用している灰不含分散剤および無機リン
化合物および/またはホウ素化合物の性質に依存して、
多少変化するであろう。しかしながら、一般に、温度は
通常約40~約200℃の範囲内に入るであろう。加熱
の期間は、同様に、変化することができるが、通常約1
~約3時間の範囲内に入るであろう。塊状で加熱を実施
するとき、化合物をよく攪拌して緊密な接触を保証する
ことが重要である。好ましいリンおよびホウ素の化合物
(亜リン酸およびホウ酸)を利用するとき、水を添加し
てホウ酸の初期の溶解を促進することが好ましい。ある
いは、亜リン酸は水溶液の形態で利用し、これにより水
をこの系の中に導入してホウ酸の溶解を促進することが
できる。このプロセスにおいて形成する水(そしてホウ
素エステル、アルコールを使用するとき)および添加し
た水は、好ましくは、約100~約140℃の温度にお
ける真空蒸留により、加熱した混合物から除去される。
好ましくは、1または2以上の加熱工程は希釈剤の油ま
たは他の不活性液状媒質、例えば、軽質鉱油などの中で
実施する。

【0121】このプロセスにおいて使用するリン化合物
の量は、加熱している混合物中の塩基性窒素および遊離
ヒドロキシルの1モル当たり、約0.001モル~0.
999モルの範囲であり、その半分までは補助の窒素化
合物で構成することができる。ホウ素化合物の使用量
は、混合物中の塩基性窒素および/またはヒドロキシル
の1モル当たり、約0.001モル~約1モルの範囲で
あり、これは無機リン化合物のモル量を越える。順次の
基準でリン酸化およびホウ素化を実施するとき(または
前以て他のこのような操作にかけた分散剤にこれらの操

作を実施するとき)、最後に使用する1または2以上の化合物—1種または1種以上の無機リン化合物またはホウ素化合物—は、場合に依りて、このような最後に使用する化合物と加熱している分散剤中の塩基性窒素および/またはヒドロキシル基の量に等しい(か、あるいはそれを越えることさえある)量で使用する事ができる。

【0122】使用するとき、添加する水の量は、加熱工程の過程の間に、またはその終わりに、蒸留により水を除去するとき、とくに臨界的ではない。加熱されている混合物の1重量%までの量は好ましい。使用するとき、希釈剤の量は、通常、加熱している混合物の約10~約50重量%の範囲である。

【0123】成分b)の調製のために好ましい同時の加熱工程を実施するとき、例えば、米国特許第4,857,214号に記載されている手順に使用することが望ましい。

【0124】一部分1種または1種以上の有機リン化合物、例えば、1種または1種以上の有機ホスフェート(例えば、トリヒドロカルビルホスフェート、ジヒドロカルビルモノ酸ホスフェート、モノヒドロカルビル2酸ホスフェート、またはそれらの混合物)、ホスファイト(例えば、トリヒドロカルビルホスファイト、ジヒドロカルビル水素ホスファイト、ヒドロカルビル2酸ホスファイト、またはそれらの混合物)、ホスホネート(例えば、ヒドロカルビルホスホン酸、ホスホン酸のオノールおよび/またはジヒドロカルビルエステル、またはそれらの混合物)、ホスホナイト(例えば、ヒドロカルビルホスフィン酸、ホスフィン酸のオノールおよび/またはジヒドロカルビルエステル、またはそれらの混合物)など、またはその部分的または完全なイオウ類似体を使用するか、あるいは一部分1種または1種以上の無機リン化合物を使用することによって成分b)を形成するとき、後者はリン酸化およびホウ素化分散剤の中にリンの合計含量の少なくとも10%(好ましくは少なくとも50%およびより好ましくは少なくとも75%)を供給するために十分な量で使用する事ができる。クランクケースの潤滑油の使用のために、希釈されていない状態において成分b)は、好ましくは、少なくとも3,000ppm(より好ましくは少なくとも5,000ppm、最も好ましくは少なくとも7,000ppm)のリンおよび少なくとも1,500ppm(より好ましくは少なくとも2,500ppm、最も好ましくは少なくとも3,500ppm)のホウ素を含有する。

【0125】

【実施例】本発明の組成物における成分b)として使用するために適当なリン酸化およびホウ素化分散剤の(1)および(11)からの調製を、次の実施例によってさらに説明する。これらの実施例において、しないかぎり、すべての部および百分率は重量による。

【0126】実施例A-1

260部の商用スクシニミド灰不含分散剤[HITEC[®] 644分散剤;エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド(Ethl Petroleum Additives, Inc.);エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド(Ethl Petroleum Additives, Ltd.)、100部のソルベント・ニュートラル(Solvent Neutral)精製鉱油の希釈剤、8部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸、および3.0部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の材料のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0127】実施例A-2

実施例A-1の手順を反復するが、ただし使用するスクシニミドの灰不含分散剤は1,100の数平均分子量を有するポリブテンから誘導する。スクシニミド中のアルケニル基当たりコハク酸基の平均の数はほぼ1.2である。

【0128】実施例A-3

実施例A-1の手順を反復するが、ただし使用するスクシニミドの灰不含分散剤は2,100の数平均分子量を有するポリブテンから誘導する。

【0129】実施例A-4

実施例A-1の手順を反復するが、ただし使用するスクシニミドの灰不含分散剤の代わりに、等しい量のマンニヒポリアミンの分散剤[AMOCO[®] 9250分散剤;アムコ・コーポレーション(Amoco Corporation)]を使用する。製造業者により供給されるAmoco 9250分散剤はホウ素化分散剤であると信じられそして、このような場合において、成分b)として使用するために適当な他の物質は、この実施例において使用する手順においてホウ酸および水を排除し、これにより既にホウ素化した分散剤についてリン酸化を実施することによって形成することができる。

【0130】実施例A-5

実施例A-1の手順を反復するが、ただし使用するスクシニミドの灰不含分散剤の代わりに、等しい量のベンタエリスリトールのコハク酸エステル型の商用灰不含分散剤[Lubrizol[®] 936分散剤;ザ・ルブリゾル・コーポレーション(The Lubrizol Corporation)]を使用する。実施例A-4の場合におけるように、製造業者により供給される最初の分散剤はホウ素化分散剤と信じられる。このような場合において、分散剤は、必要に応じて、ちょうどリン酸化し、これにより成分b)として使用するために適当な

41

お他の生成物を形成することができる。

【0131】実施例A-6

実施例A-1の手順を反復するが、ただし11部の五硫化リンを亜リン酸の代わりに使用し、水の蒸留後、 P_2S_5 を混合物に添加し、次いでこの混合物を100℃から1時間加熱して、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性化合物が得られる。

【0132】実施例A-7

実施例A-を反復するが、ただし P_2S_5 の代わりに7部の五酸化リン(P_2O_5)を使用する。

【0133】実施例A-8

実施例A-1~A-7の手順を反復するが、ただし熱的プロセスにかけた初期混合物からトルトリアゾールを省略する。

【0134】実施例A-9

11, 904部の商用ホウ素化分散剤[HITEC[®] 648分散剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド(Ethl Petroleum Additives, Inc.); エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド(Ethl Petroleum Additives, Ltd.)]および96部の亜リン酸の混合物を、100~110℃に2時間加熱して、本発明の実施において成分b)として使用するために適当な均質な液体組成物を形成する。取り扱いに便利のために、100部のソルベント・ニュートラル(Solvent Neutral)鉱油を添加して、油中の添加剤の80%の溶媒を形成する。

【0135】実施例A-10

260部の商用スクシンイミド分散剤[HITEC[®] 648分散剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド(Ethl Petroleum Additives, Inc.); エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド(Ethl Petroleum Additives, Ltd.)]および8部の亜リン酸の混合物を、100℃に2時間加熱する。この生成物に、8部のオルトリン酸および4部の水を添加し、そして生ずる混合物を100℃にさらに2時間加熱する。40mmHgに排気しそして温度を110℃に徐々に上昇させることによって、反応混合物の中に存在する水を除去する。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b)として使用するために適当である。

【0136】実施例A-11

260部の商用スクシンイミド分散剤[HITEC[®] 648分散剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド(Ethl Petroleum Additives, Inc.); エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド(Ethl Petroleum Additives, Ltd.)]、8部のオルトリン酸および4部の水の混合物を、100℃に2

42

時間加熱する。次いで、8部の亜リン酸を反応混合物に添加し、そして混合物の温度を100℃にさらに2時間保持する。40mmHgに排気しそして温度を110℃に徐々に上昇させることによって、反応混合物の中に存在する水を除去する。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b)として使用するために適当である。

【0137】実施例A-12

260部の商用コハク酸のペンタエリスリトールエステルの灰不含分散剤[Lubrizol[®] 936分散剤; ザ・ルブリゾル・コーポレーション(The Lubrizol Corporation)]および8部の亜リン酸の混合物を、100℃に2時間加熱する。この生成物に、8部のオルトリン酸および4部の水を添加し、そして生ずる混合物を100℃にさらに2時間加熱する。40mmHgに排気しそして温度を110℃に徐々に上昇させることによって、反応混合物の中に存在する水を除去する。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b)として使用するために適当である。

【0138】実施例A-13

260部の商用コハク酸のペンタエリスリトールエステルの灰不含分散剤[Lubrizol[®] 936分散剤; ザ・ルブリゾル・コーポレーション(The Lubrizol Corporation)]および8部の亜リン酸の混合物を、100℃に2時間加熱する。次いで、8部の亜リン酸を反応混合物に添加し、そして混合物の温度を100℃にさらに2時間保持する。40mmHgに排気しそして温度を110℃に徐々に上昇させることによって、反応混合物の中に存在する水を除去する。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b)として使用するために適当である。

【0139】実施例A-14

260部の商用マンニヒポリアミンの分散剤[AMOCO[®] 9250分散剤; アムコ・コーポレーション(Amoco Corporation)]および8部の亜リン酸の混合物を、100℃に2時間加熱する。この生成物に、8部のオルトリン酸および4部の水を添加し、そして生ずる混合物を100℃にさらに2時間加熱する。40mmHgに排気しそして温度を110℃に徐々に上昇させることによって、反応混合物の中に存在する水を除去する。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b)として使用するために適当である。

【0140】実施例A-15

260部の商用マンニヒポリアミンの分散剤[AMOCO[®] 9250分散剤; アムコ・コーポレーション(Amoco Corporation)]および8部の亜リン酸の混合物を、100℃に2時間加熱する。次いで、8部の亜リン酸を反応混合物に添加し、そして混合物の温度を100℃にさらに2時間保持する。40mmHgに排気しそして温度を110℃に徐々に上昇させる

ことによって、反応混合物の中に存在する水を除去する。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b)として使用するために適当である。

【0141】実施例A-16

(a) 1,000部(0.495モル)のポリイソブテン(Mn=2020; Mw=6049、両者は米国特許第4,234,435号)および115部(1.17モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、その間に58部(1.2モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。184~189℃において、追加の59部(0.83モル)の塩素を4時間かけて添加する。反応混合物を186~190℃に26時間窒素をパージしながら加熱することによってストリッピングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0142】(b) 57部(1.38当量)のテトラエチレンペンタミンの近似の全体の組成を有するエチレンポリアミンの商用混合物を、1,067部の鉱油および893部(1.38当量)の(a)におけるように調製した置換コハク酸のアシル化剤に添加し、その間140~145℃の温度に維持することによって、混合物を調製する。次いで、反応混合物を3時間にわたって155℃に加熱し、そして窒素でブローイングすることによってストリッピングする。反応混合物を濾過すると、ポリイソブテニルスクシンイミドから主として構成される所望の生成物の油の溶液として濾液が得られる。

【0143】(c) 250部の(b)におけるように形成したポリイソブテニルスクシンイミド、8部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の材料のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0144】実施例A-17

実施例A-16の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0145】実施例A-18

実施例A-16の手順を反復するが、ただし11部の五硫化リンを亜リン酸の代わりに使用し、水の蒸留後、P₂S₅を混合物に添加し、次いで混合物を100℃にさらに100℃に加熱すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0146】実施例A-19

実施例A-18の手順を反復するが、ただしP₂S₅の代わりに7部の五酸化リン(P₂O₅)を使用する。

【0147】実施例A-20

(a) 1,000部(0.495モル)のポリイソブ

ン(Mn=2020; Mw=6049、両者は米国特許第4,234,435号)および115部(1.17モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、その間に58部(1.2モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。184~189℃において、追加の59部(0.83モル)の塩素を4時間かけて添加する。反応混合物を186~190℃に26時間窒素をパージしながら加熱することによってストリッピングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0148】(b) 18.2部(0.433当量)のテトラエチレンペンタミンの近似の全体の組成を有するエチレンポリアミンの商用混合物を、392部の鉱油および348部(0.52当量)の(a)におけるように調製した置換コハク酸のアシル化剤に添加し、その間140℃の温度に維持することによって、混合物を調製する。次いで、反応混合物を1.8時間にわたって150℃に加熱し、そして窒素でブローイングすることによってストリッピングする。反応混合物を濾過すると、ポリイソブテニルスクシンイミドから主として構成される所望の生成物の油の溶液として濾液が得られる。

【0149】(c) 250部の(b)におけるように形成したポリイソブテニルスクシンイミド、8部の亜リン酸、8部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の材料のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0150】実施例A-21

実施例A-20の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0151】実施例A-22

実施例A-20の手順を反復するが、ただし11部の五硫化リンを亜リン酸の代わりに使用し、水の蒸留後、P₂S₅を混合物に添加し、次いで混合物を100℃にさらに100℃に加熱すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0152】実施例A-23

実施例A-22の手順を反復するが、ただしP₂S₅の代わりに7部の五酸化リン(P₂O₅)を使用する。

【0153】実施例A-24

(a) 1,000部(0.495モル)のポリイソブテン(Mn=2020; Mw=6049、両者は米国特許第4,234,435号)および115部(1.17モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、その間に58部(1.2モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。184~189℃において、追加の59部(0.83モル)

の塩素を4時間かけて添加する。反応混合物を186～190℃に26時間窒素をバージしながら加熱することによってストリッピングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0154】(b) 334部(0.52当量)の(a)におけるように調製したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548部の鉱油および8.6部(0.057当量)のポリグリコール112-2解乳化剤(ダウ・ケミカル・カンパニー)の混合物を、150℃に2.5時間加熱する。次いで、反応混合物を5時間にわたって210℃に加熱し、次いでさらに3.2時間210℃に保持する。反応混合物を190℃に冷却し、そして8.5部(0.2当量)のテトラエチレンペンタミンの近似の全体の組成を有するエチレンポリアミンの商用混合物を添加する。反応混合物を窒素でブローイングしながら205℃に加熱することによってストリッピングし、次いで濾過すると、所望の灰不含有分散剤生成物の油の溶液として濾液が得られる。

【0155】(c) 300部の(b)におけるように形成したポリイソブテニルスクシンイミド、8部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の材料のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0156】実施例A-25

実施例A-24の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0157】実施例A-26

実施例A-24の手順を反復するが、ただし11部の五硫化リンを亜リン酸の代わりに使用し、水の蒸留後、 P_2S_5 を混合物に添加し、次いで混合物を100℃にさらに100℃に加熱すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0158】実施例A-27

実施例A-26の手順を反復するが、ただし P_2S_5 の代わりに7部の五酸化リン(P_2O_5)を使用する。

【0159】実施例A-28

(a) 1,000部(0.495モル)のポリイソブテン($M_n=2020$; $M_w=6049$ 、両者は米国特許第4,234,435号)および115部(1.17モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、その間に58部(1.2モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。184～189℃において、追加の59部(0.83モル)の塩素を4時間かけて添加する。反応混合物を186～190℃に26時間窒素をバージしながら加熱すること

によってストリッピングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0160】(b) 3225部(5.0当量)の(a)におけるように調製したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、289部(2.0当量)のペンタエリスリトールおよび5204部の鉱油の混合物を、225～235℃に5.5時間加熱する。反応混合物を濾過すると、所望の灰不含有分散剤生成物の油の溶液として濾液が得られる。

【0161】(c) 300部の(b)におけるように形成した灰不含有分散剤生成物の溶液、8部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の物質のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0162】実施例A-29

実施例A-28の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0163】実施例A-30

実施例A-28の手順を反復するが、ただし11部の五硫化リンを亜リン酸の代わりに使用し、水の蒸留後、 P_2S_5 を混合物に添加し、次いで混合物を100℃にさらに100℃に加熱すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0164】実施例A-31

実施例A-26の手順を反復するが、ただし P_2S_5 の代わりに7部の五酸化リン(P_2O_5)を使用する。

【0165】実施例A-32

(a) 1,000部(0.495モル)のポリイソブテン($M_n=2020$; $M_w=6049$ 、両者は米国特許第4,234,435号)および115部(1.17モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、その間に58部(1.2モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。184～189℃において、追加の59部(0.83モル)の塩素を4時間かけて添加する。反応混合物を186～190℃に26時間窒素をバージしながら加熱することによってストリッピングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0166】(b) 322部(0.5当量)の(a)におけるように調製したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、68部(2.0当量)のペンタエリスリトールおよび508部の鉱油の混合物を、204～227℃に5時間加熱する。反応混合物を162℃に冷却し、そして5.3部(0.13当量)のテトラエチレンペンタミンのそれに近似する全体の組成を有する商用エチレンポリアミン混合物を添加する。反応混合物162～163

℃に1時間加熱し、次いで130℃に冷却し、そして濾過する。この濾液は所望の灰不分散剤生成物の油の溶液である。

【0167】(c) 350部の(b)におけるように形成した灰不分散剤生成物の溶液、8部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の物質のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0168】実施例A-33

実施例A-32の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0169】実施例A-34

実施例A-32の手順を反復するが、ただし11部の五硫化リンを亜リン酸の代わりに使用し、水の蒸留後、 P_2S_5 を混合物に添加し、次いで混合物を100℃にさらに100℃に加熱すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0170】実施例A-35

実施例A-34の手順を反復するが、ただし P_2O_5 の代わりに7部の五酸化リン(P_2O_5)を使用する。

【0171】実施例A-36

(a) 510部(0.28モル)のポリイソブテン($M_n=1845$; $M_w=5325$ 、両者は米国特許第4,234,435号)および59部(0.59モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を190℃に7時間加熱し、その間に43部(0.6モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。190~192℃において、追加の11部(0.16モル)の塩素を3.5時間かけて添加する。反応混合物を190~193℃に10時間窒素をバージしながら加熱することによってストリップングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0172】(b) 334部(0.52当量)の(a)におけるように調製したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548部の鉱油、30部(0.88当量)のペンタエリスリトールおよび8.6部(0.0057当量)のポリグリコール112-2解乳化剤(ダウ・ケミカル・カンパニー)の混合物を、150℃に2.5時間加熱する。次いで、反応混合物を210℃に5時間にわたって加熱し、次いで210℃にさらに3.2時間保持する。反応混合物を190℃に冷却し、そして8.5部(0.2当量)のテトラエチレンペンタミンのそれに近似する全体の組成を有する商用エチレンポリアミン混合物を添加する。反応混合物を窒素をブローイングしながら205℃に3時間加熱し、次いで濾過すると、所望の灰不分散剤生成物の油の溶液として濾液が得られ

る。

【0173】(c) 260部の(b)におけるように形成した灰不分散剤生成物の溶液、8部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の物質のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0174】実施例A-37

実施例A-36の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0175】実施例A-38

実施例A-36の手順を反復するが、ただし11部の五硫化リンを亜リン酸の代わりに使用し、水の蒸留後、 P_2S_5 を混合物に添加し、次いで混合物を100℃にさらに100℃に加熱すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0176】実施例A-39

実施例A-38の手順を反復するが、ただし P_2S_5 の代わりに7部の五酸化リン(P_2O_5)を使用する。

【0177】実施例A-40

(a) 510部(0.28モル)のポリイソブテン($M_n=1845$; $M_w=5325$ 、両者は米国特許第4,234,435号)および59部(0.59モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を190℃に7時間加熱し、その間に43部(0.6モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。190~192℃において、追加の11部(0.16モル)の塩素を3.5時間かけて添加する。反応混合物を190~193℃に10時間窒素をバージしながら加熱することによってストリップングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0178】(b) 10.2部(0.25当量)のテトラエチレンペンタミンの近似全体組成を有するエチレンポリアミンの商用混合物を、113部の鉱油および161部(0.25当量)の(a)におけるように調製したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤に添加し、その間138℃の温度を維持することによって、混合物を調製する。反応混合物を150℃に2時間にわたって加熱し、そして窒素をブローイングすることによってストリップングする。反応混合物を濾過すると、所望の灰不分散剤生成物の油の溶液として濾液が得られる。

【0179】(c) 125部の(b)におけるように形成した灰不分散剤生成物の溶液、8部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の物質のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去

し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0180】実施例A-41

実施例A-40の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0181】実施例A-42

実施例A-40の手順を反復するが、ただし11部の五硫化リンを亜リン酸の代わりに使用し、水の蒸留後、P₂S₅を混合物に添加し、次いで混合物を100℃にさら

【0182】実施例A-43

実施例A-42の手順を反復するが、ただしP₂S₅の代わりに7部の五酸化リン(P₂O₅)を使用する。

【0183】実施例A-44

67.98部のテトラエチレンペンタミンの近似全体組成を有するポリエチレンポリアミンの混合物の商業的に入手可能なポリイソブチレンスクシンイミド(約900数平均分子量を有するポリイソブチレンから誘導されたポリイソブチル基;約1.15コハク酸基/アルケニル基の比を有するスクシンイミド生成物)および26.14部の100ソルベント(Solvent)中性精製鉱油を、窒素雰囲気下、に、反応器に供給する。生ずる溶液の温度が100~105℃に上昇した後、2.09部のホウ酸および2.09部の亜リン酸を反応器に導入し、次いで0.92部のトルトリアゾール[Cobraterc TT-100;PMCスペシャルティーズ・グループ(Specialties Group)、オハイオ州コネチカット]および次いで0.78部の水

【0184】実施例A-45

実施例A-44の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを反応混合物から排除する。

【0185】実施例A-46

(a)322部の実施例A-40(a)におけるように調製したポリイソブチン置換コハク酸アシル化剤、68部のペンタエリスリトールおよび508部の鉱油の混合物を、204~227℃に5時間加熱する。反応混合物を162℃に冷却し、そして5.3部のテトラエチレンペンタミンのそれに近似する全体の組成を有する商用エチレンポリアミン混合物を添加する。反応混合物162~163℃に1時間加熱し、次いで130℃に冷却し、

そして濾過する。この濾液は所望の生成物の油の溶液である。

【0186】(b)275部の(a)におけるように形成した生成物の溶液、8部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の物質のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0187】実施例A-47

実施例A-1~A-8の手順を反復するが、ただし各場合においてホウ酸の代わりに化学的同等の量のトリメチルボレートを追加し、そしてホウ酸とともに使用した水を省略する。

【0188】実施例A-48

実施例A-1~A-5およびA-10~A-15の手順を反復するが、ただし各場合においてホウ酸の代わりに化学的同等の量のトリメチルボレートを添加し、そしてホウ酸とともに使用した水を省略し、そしてリン酸化剤は化学的同等の量の亜リン酸およびジブチル水素ホスファイトの等モル混合物から成る混合物から成る。

【0189】実施例A-49

(a)120部の約1,300の数平均分子量を有しそして約2.8重量%の塩素を含有する塩化ポリイソブチレンに、21.7部のペンタエチレンヘキサミンおよび5.6部の炭酸ナトリウムを添加する。反応混合物を約205℃に加熱し、そしてこの温度に約5時間維持する。窒素の流れを反応混合物に通過させて、反応の水を除去する。反応混合物を60部の軽質鉱油およびヘキサンで希釈し、濾過し、そしてメタノールで抽出して過剰のペンタエチレンヘキサミンを除去する。この混合物を適当な真空下に120℃に加熱することによって、ヘキサンを生成物からストリッピングする。生成物はほぼ1.0~1.5重量%の窒素含量を有する。

【0190】(b)80部の(a)におけるように形成した希釈剤した反応生成物、20部の100ソルベント(Solvent)中性精製鉱油希釈剤、2.1部の亜リン酸、4.6部のホウ酸および1.5部の水から混合物を形成する。生ずる混合物を100~105℃に2時間加熱し、次いで40mmHgへの真空を加えながら温度を115℃に徐々に上昇させる。ストリッピングを90分間、120℃/40mmHgに到達してしまうまで続ける。次いで、乾燥窒素の流れをこの系に加え、そして生成物の混合物を冷却する。生成物の混合物は本発明の組成物における成分b)として使用するために適当である。

【0191】(c)2部の粉末状無水ホウ酸を撈拌しながら90℃に加熱した(a)におけるように調製した8

0部の50重量%の鉱油溶液に添加する。次いで、この混合物の温度を150℃に増加し、そしてこの温度を4時間維持し、その間反応の水をオーバーヘッドで集める。次いで、この混合物を濾過し、そして10部の100ソルベント (Solvent) 中性精製鉱油希釈剤および1.5部の亜リン酸と混合する。生ずる混合物を100~105℃に2時間加熱し、次いで40mmHgへの真空を加えながら温度を115℃に徐々に上昇させる。ストリップングを90分間、120℃/40mmHgに到達してしまうまで続ける。次いで、乾燥窒素の流れをこの系に加え、そして生成物の混合物を冷却する。生成物の混合物は本発明の組成物における成分b)として使用するために適当である。

【0192】実施例A-50

(a) 220部のn-ニルフェノールおよび465部のジエチレントリアミンを反応器の中に入れる。この混合物を80℃に加熱し、そして152部の37%のホルマリンを約30分の期間にわたって滴々添加する。次いで、この混合物を125℃に数時間、水の発生が止むまで加熱する。生ずる生成物はほぼ16~20%の窒素を含有するであろう。

【0193】(b) 202部のステレン-無水マレイン酸樹脂 (600~700の範囲の数平均分子量および1:1のステレン対無水マレイン酸のモル比を有する)、202.5部のオクタデシルアミンおよび472部の100°Fで150 SUSの粘度を有する95 VI潤滑油を反応器の中に入れる。この混合物を225℃数時間加熱する。この混合物に、85部の(a)におけるように形成した生成物を、約30分かけて滴々添加する。生ずる混合物を210~230℃に6時間加熱し、その間反応の間に形成した水を集める。そのように形成したポリマーの生成物は約2.1重量%の窒素含量を有するであろう。

【0194】(c) 200部の(b)におけるように生成した塩基性窒素のポリマーおよび50部の100ソルベント (Solvent) 中性精製鉱油を反応器に供給する。生ずる混合物の温度が100~105℃に上昇した後、5.7部のホウ酸、4.0部の亜リン酸、および2.0部の水を添加する。生ずる混合物を100~105℃に2時間加熱し、次いで40mmHgへの真空を加えながら温度を115℃に徐々に上昇させる。ストリップングを90分間、120℃/40mmHgに到達してしまうまで続ける。次いで、乾燥窒素の流れをこの系に加え、そして生成物の混合物を冷却する。生成物の混合物は本発明の組成物における成分b)として使用するために適当である。

【0195】水および少なくとも1種の水-加水分解性有機リン化合物および少なくとも1種のホウ素化合物からのリン酸化およびホウ素化分散剤の製造

上の(11)および(111)からリン酸化およびホウ

素化分散剤を製造する典型的な手順は、1種または1種以上の前述の型の灰不分散剤を(11)水および少なくとも1種の水-加水分解性有機リン化合物および(111)少なくとも1種のホウ素化合物と、液体のリンおよびホウ素を含有する組成物を生ずる条件下に、同時にまたは連続的に、加熱することを包含する。このような生成物の形成に有用な有機リン化合物の例は、次のものを包含する：リン酸のモノ-、ジ-およびトリエステル (例えば、トリヒドロカルビルホスフェート、ジヒドロカルビル1酸ホスフェート、モノヒドロカルビル2酸ホスフェートおよびそれらの混合物)、亜リン酸のモノ-、ジ-およびトリエステル (例えば、トリヒドロカルビルホスフェート、ジヒドロカルビル1酸ホスフェート、モノヒドロカルビル2酸ホスフェートおよびそれらの混合物)、ホスホン酸のエステル (「第1」、PR(O)(OR)₂、および「第2」、R₂P(O)(OR)の両者)、ホスフィン酸のエステル、ホスホニルハライド (例えば、RP(O)Cl₂およびR₂AP(O)Cl)、ハロホスファイト (例えば、(RO)PCl₂および(RO)₂Cl)、ハロホスフェート (例えば、ROP(O)Cl₂および(RO)₂P(O)Cl)、第3ピロホスフェートエステル (例えば、(RO)₂P(O)-O-P(O)(OR)₂)、および前述の有機リン化合物の完全なまたは部分的イオウ類似体など。また、ハロホスフィンハライド (例えば、ヒドロカルビルホスホラステトラハライド、ジヒドロカルビルホスホラストリハライド、およびトリヒドロカルビルホスホラスジハライド)、およびハロホスフィン (モノハロホスフィンおよびジハロホスフィン) は、使用可能であるが、好ましさに劣る。「水-加水分解性」とは、有機リン化合物が、(a) 蒸留水、または(b) H₂SO₄の使用により少なくとも1つのpH1~7に調節した水、または(c) KOHの使用により少なくとも1つのpH7~13に調節した水と大気圧下に沸騰させたとき、少なくとも50モル%の程度に加水分解することを意味する。ある場合において、ある種の型の有機リン化合物の加水分解は同時の酸化を生じ、そして前述の条件下に加水分解および酸化の両者を尾項なう化合物は、本発明における使用のためのリン酸化分散剤の形成に有用である。同様に、ある種のイオウ含有有機リン化合物は加水分解条件下にイオウを損失する。ここで再び、この型の化合物は本発明の実施において使用するリン酸化分散剤の形成における使用に適当である。かなりの情報は有機リン化合物の加水分解に関する文献の中に存在する—参照、例えば、コソラポッフ (Kosolapoff)、有機リン化合物 (Organophosphorus Compounds)、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ・インコーポレーテッド (John Wiley & Sons, Inc.)、1950 (およびその中に引用された関係する参考文献)、パン・ウェイザー (Van

Wazer)、リンおよびその化合物(Phosphorus and its Compounds)、インターサイエンス・パブリッシャーズ・インコーポレーテッド(Interscience Publishers, Inc.)、Vol. I: 化学(Chemistry)(およびその中に引用された関係する参考文献)、およびボジボディック(Vojvodic)ら、Arch. Belg. Med. Soc. Hyg. Med. Trav. Med. Leg. Suppl. (Proc. - World Congr. 「New Compd. Biol. Chem. Warf. : Tox Eval.」、1st, 1984)、pp. 49-52。好ましい水-加水分解性有機リン化合物は、水-加水分解性ホスフェートエステル、および水-加水分解性ホスファイトエステル、ことにジヒドロカルビルホスファイトである。

【0196】必要に応じて、塩基性窒素の追加の源は有機リン化合物-灰不含分散剤-ホウ素化合物-水の混合物の中に含めて、塩基性窒素のモル量(原子比率)を灰不含分散剤が寄与する塩基性窒素のモル量に等しいモル量までにすることができる。好ましい補助的窒素化合物は約12~24個の炭素原子を有する長鎖第1、第2および第3アルキルアミンであり、それらのヒドロキシルアルキルおよびアミノアルキル誘導体を包含する。長鎖アルキル基は必要に応じて1または2以上のエーテル基を含有することができる。適当な化合物の例は、オレイルアミン、N-オレイルトリメチルジアミン、N-タロウジエタノールアミン、N、N-ジメチルオレイルアミン、およびミリスチルオキサプロピレンアミンである。

【0197】このプロセスを妨害しない潤滑添加剤において通常使用される他の物質、例えば、銅の表面を保護する機能をするベンゾトリアゾール、例えば、低級(C₁-C₄)アルキル置換ベンゾトリアゾールを添加することができる。

【0198】同時の加熱工程または順次の加熱工程は、リンおよびホウ素の両者を含有する最終の液体組成物を生成するために十分な温度において実施する。加熱は、溶媒の不存在下に、灰不含分散剤および1種または1種以上の適当な無機リン化合物、または1種または1種以上の適当なホウ素化合物の混合物、または、好ましくは、1種または1種以上の適当な無機リン化合物および1種または1種以上の適当なホウ素化合物の組み合わせを加熱することによって、実施することができる。使用する温度は、利用している灰不含分散剤および無機リン化合物および/またはホウ素化合物の性質に依存して、多少変化するであろう。しかしながら、一般に、温度は通常約40~約200℃の範囲内に入るであろう。加熱の期間は、同様に、変化することができるが、通常約1~約3時間の範囲内に入るであろう。塊状で加熱を実施するとき、化合物をよく攪拌して緊密な接触を保証することが重要である。好ましいリンおよびホウ素の化合物

(亜リン酸およびホウ酸)を利用するとき、水を添加してホウ酸の初期の溶解を促進することが好ましい。あるいは、亜リン酸は水溶液の形態で利用し、これにより水をこの系の中に導入してホウ酸の溶解を促進することができる。このプロセスにおいて形成する水(そしてホウ素エステル、アルコールを使用するとき)および添加した水は、好ましくは、約100~約140℃の温度における真空蒸留により、加熱した混合物から除去される。好ましくは、1または2以上の加熱工程は希釈剤の油または他の不活性液状媒質、例えば、軽質鉱油などの中で実施する。

【0199】このプロセスにおいて使用するリン化合物の量は、加熱している混合物中の塩基性窒素および遊離ヒドロキシルの1モル当たり、約0.001モル~0.999モルの範囲であり、その半分までは補助的窒素化合物で構成することができる。ホウ素化合物の使用量は、混合物中の塩基性窒素および/またはヒドロキシルの1モル当たり、約0.001モル~約1モルの範囲であり、これは無機リン化合物のモル量を越える。順次の基準でリン酸化およびホウ素化を実施するとき(または前以て他のこのような操作にかけた分散剤にこれらの操作を実施するとき)、最後に使用する1または2以上の化合物-1種または1種以上の無機リン化合物またはホウ素化合物-は、場合に応じて、このような最後に使用する化合物と加熱している分散剤中の塩基性窒素および/またはヒドロキシル基の量に等しい(か、あるいはそれを越えることさえある)量で実施することができる。上に記載したように、リン酸化に関するかぎり、灰不含分散剤を1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物と水の存在下に加熱することは好ましい。この場合において、水は加熱工程の前および/または間に添加することができ、そして前、後、または同時に、加熱が起こっているまたは加熱しようとする容器に1種または1種以上のリン化合物を導入する。また、灰不含分散剤を有機リン化合物と加熱し、引き続いて生ずる組成物を水と加熱することができるが、この手順は好ましい。

【0200】水-加水分解性有機リン化合物の加水分解と実施するために十分な量が存在するかぎり、水の添加量はとくに臨界的ではない。この系の中に存在する水は、加熱工程の過程の間に蒸留(好ましくは減圧下に)により除去することができ、そして好ましくは、加熱工程の終わりに除去する。加熱されている混合物の15重量%までの量の水は好ましく、そして5重量%までの水の量はとくに好ましい。使用するとき、希釈剤の量は通常加熱されている混合物の約10~約50重量%の範囲である。

【0201】リン酸化の操作において使用する水-加水分解性有機リン化合物の加水分解は、種々の方法で実施することができる。例えば、リン酸化すべき分散剤、1

種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物および水を一緒に混合し、そして開いた系において大気圧下に加熱するか、あるいは高い圧力下に閉じた系において加熱することができる。開いた系で実施する場合、温度は水の沸点以下に保持し、そして混合物を十分な強さで攪拌して、加水分解反応混合物内の成分の間の緊密な接触を引き起こしそして維持する。また、開いた系において混合物の温度を水の沸点に上昇させ、そして水蒸気を系から逃げさせるか、あるいは適当な凝縮系中の凝縮し、そして還流加水分解反応混合物に戻す。水を逃がす場合、十分に大きい量の水を使用して、加水分解混合物中の供給水が消費される前に、実質的な量の加水分解が起こるようにする。すべてのこのような場合において、水は初期の完全な供給物として系に供給することができるか、あるいは水は加水分解混合物に間欠的にまたは連続的に供給することができる。

【0202】閉じた系において加水分解を実施するとき、この系は温度の適当な調節および調整により1または2以上の選択した自発生圧力に保持することができる。そして、なおより高い圧力は、例えば、加水分解反応混合物を含有する密閉したオートクレーブの中に高い圧力の水蒸気を注入することによって、系に付与することができる。

【0203】水それ自体は系に任意の適当な形態、例えば、液体の水、水蒸気またはなお水の形態で供給することができる。同様に、水を水和した固体の形態で導入して、加水分解運転の過程の間に加熱することによって水を解放することができる。よく攪拌した加水分解系の中に湿った水蒸気を注入することは、この操作を実施する1つの好ましい方法である。

【0204】加水分解の操作は、所定の条件の組または順序で十分に長い期間の間実施して、加水分解混合物の中に存在する有機リン化合物の少なくとも10%、好ましくは少なくとも50%、最も好ましくは75%が加水分解されてしまうようにすべきである。加水分解生成物の性質は、使用するリン化合物の型および加水分解系に付与される加水分解条件の厳格さに関して変化することが期待することができる。こうして、無機および有機の加水分解生成物はこの系において形成することができ、こうしてこれらは引き続いて実質的にそれらが形成するにつれて系の中に存在する灰不分散剤により吸収されることができる。したがって、リン酸化分散剤の化学的構造は絶対的の確実に知られていないが、少なくとも多少の相互作用はこの系において起こっている加水分解反応において形成する分散剤および有機および/または無機のリン含有種の間で起こると結論することは合理的である。また、このような相互作用は、加水分解操作が進行するとき、加水分解系の中に存在する成分との置換および/または他の形態の相互作用を行うことがあると考えられる。

【0205】上に指摘したように、リン酸化はホウ素化のほかに実施することができるか、あるいはホウ素化と同時に実施することができる。リン酸化およびホウ素化の操作を同時に実施するとき、前述の任意の加水分解手順を利用することができ、主な差は1種または1種以上のホウ素化合物を1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物と組み合わせて使用するという点である。

【0206】必要に応じて、少量の1種または1種以上の酸（例えば、硫酸、リン酸、亜リン酸など）または塩基（例えば、NaOH、KOH、水酸化アンモニウムなど）を加水分解混合物に添加して、使用している有機リン化合物の加水分解を促進することができる。

【0207】成分b)を形成するとき、一部分1種または1種以上の無機リン化合物、例えば、亜リン酸(H_3PO_3 、時には $H_2(HP O_3)$ と書き、そして時にはオルト-亜リン酸およびホスホン酸と呼ぶ)、リン酸(H_3PO_4 、時にはオルトリン酸と呼ぶ)、ハイポリリン酸($H_4P_2O_6$)、メタリン酸(HPO_3)、ピロリン酸($H_4P_2O_7$)、ハイポ亜リン酸(H_3PO_2 、時にはホスフィン酸と呼ぶ)、ピロ亜リン酸($H_4P_2O_5$ 、時にはピロホスホン酸と呼ぶ)、ホスフィナス酸(H_3PO)、トリポリリン酸($H_5P_3O_{10}$)、テトラポリリン酸($H_6P_4O_{13}$)、トリメタリン酸($H_3P_3O_9$)、三酸化リン、四酸化リン、五酸化リンおよび/または前述のものの部分的または完全なイオウ類似体、例えば、ホスホロテトラチオン酸(H_3PS_4)、ホスホロモノチオン酸(H_3PO_3S)、ホスホロジチオン酸($H_3PO_2S_2$)、ホスホロトリチオン酸(H_3POS_3)、ホスホラスセスキサルファイド、ホスホラスヘプタサルファイド、および五硫化リン(P_2S_5 、時には P_4S_{10} と呼ぶ)などの使用によるか、あるいは一部分1種または1種以上の水-加水分解性有機リン化合物の使用により、後者はリン酸化およびホウ素化分散剤の中にリンの合計含量の少なくとも10%（好ましくは少なくとも50%およびより好ましくは少なくとも75%）を供給するために十分な量で使用するすることができる。クランクケースの潤滑油の使用のために、希釈されていない状態においてとき成分b)は、好ましくは、少なくとも3,000ppm（より好ましくは少なくとも5,000ppm、最も好ましくは少なくとも7,000ppm）のリンおよび少なくとも1,500ppm（より好ましくは少なくとも2,500ppm、最も好ましくは少なくとも3,500ppm）のホウ素を含有する。

【0208】上の(i i)および(i i i)からの本発明の組成物中の成分b)として使用するために適当なリン酸化およびホウ素化分散剤の調製を、次の実施例によってさらに説明する。これらの実施例において、しないかぎり、すべての部および百分率は重量による。

【0209】実施例B-1

57

260部の商用スクシンイミド灰不分散剤〔HITEC[®] 644分散剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド（Ethl Petroleum Additives, Inc.）；エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド（Ethl Petroleum Additives, Ltd.）〕、100部のソルベント・ニュートラル（Solvent Neutral）精製鉱油の希釈剤、8部の亜リン酸、26部のジブチル水素ホスファイト、3.5部のトルトリアゾール、10部のホウ酸、および8部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の材料のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b）として使用するために適当である。

【0210】実施例B-2

実施例B-1の手順を反復するが、ただし使用するスクシンイミドの灰不分散剤は1,100の数平均分子量を有するポリブテンから誘導する。スクシンイミド中のアルケニル基当たりコハク酸基の平均の数はほぼ1.2である。

【0211】実施例B-3

実施例B-1の手順を反復するが、ただし使用するスクシンイミドの灰不分散剤は2,100の数平均分子量を有するポリブテンから誘導する。

【0212】実施例B-4

実施例B-1の手順を反復するが、ただし使用するスクシンイミドの灰不分散剤の代わりに、等しい量のマンニヒポリアミンの分散剤〔AMOCO[®] 9250分散剤；アムコ・コーポレーション（Amoco Corporation）〕を使用する。製造業者により供給されるAmoco 9250分散剤はホウ素化分散剤であると信じられそして、このような場合において、成分b）として使用するために適当な他の物質は、この実施例において使用する手順においてホウ酸を排除し、これにより既にホウ素化した分散剤についてリン酸化を実施することによって形成することができる。

【0213】実施例B-5

実施例B-1の手順を反復するが、ただし使用するスクシンイミドの灰不分散剤の代わりに、等しい量のベンタエリスリトールのコハク酸エステル型の商用灰不分散剤〔Lubrizol[®] 936分散剤；ザ・ルブリゾル・コーポレーション（The Lubrizol Corporation）〕を使用する。実施例B-4の場合におけるように、製造業者により供給される最初の分散剤はホウ素化分散剤と信じられる。このような場合において、分散剤は、必要に応じて、ちょうどリン酸化し、これにより成分b）として使用するために適当なお他の生成物を形成することができる。

58

【0214】実施例B-6

実施例B-1の手順を反復するが、ただし16部のトリメチルホスファイトをジブチル水素ホスファイトの代わりに使用すると、成分b）として使用するために適当な、透明な油溶性化合物が得られる。

【0215】実施例B-7

実施例B-6を反復するが、ただしジブチル水素ホスファイトを16.3部のO-エチル-O, O-1, 2-エタンホスファイトのの代わりに使用する。

【0216】実施例B-8

実施例B-1～B-7の手順を反復するが、ただし熱的プロセスにかけた初期混合物からトルトリアゾールを省略する。

【0217】実施例B-9

12,000部の商用ホウ素化分散剤〔HITEC[®] 648分散剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド（Ethl Petroleum Additives, Inc.）；エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド（Ethl Petroleum Additives, Ltd.）〕および90部の水および584部のトリフェニルメタンジクロライドの混合物を、100～110℃に6時間加熱し、その間反応混合物を窒素でスウィーピングする。次いで、40mmHgの真空を徐々に加えて水を除去し、これにより本発明の実施において成分b）として使用するために適当な均質な液体組成物を形成する。取り扱いに便利のために、100部のソルベント・ニュートラル（Solvent Neutral）鉱油を添加して、油中の添加剤の80%の溶媒を形成する。

【0218】実施例B-10

260部の商用スクシンイミド分散剤〔HITEC[®] 648分散剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド（Ethl Petroleum Additives, Inc.）；エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド（Ethl Petroleum Additives, Ltd.）〕、3部の水、13部のトリブチルホスフェートおよび4部の亜リン酸の混合物を、100℃に2時間加熱する。この生成物に、8部のオルトリン酸および4部の水を添加し、そして生ずる混合物を100℃にさらに2時間加熱する。40mmHgの真空をこの系に加え、そして温度を110℃に徐々に上昇させることによって、反応混合物の中に存在する水を除去する。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b）として使用するために適当である。

【0219】実施例B-11

260部の商用スクシンイミド分散剤〔HITEC[®] 648分散剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド（Ethl Petroleum Additives, Inc.）；エチル・ペトロレウ

59

ム・アディティブ・リミテッド (Ethl Petroleum Additives, Ltd.)]、8部のオルトリン酸および4部の水の混合物を、100℃に2時間加熱する。次いで、16部のジエチル水素ホスファイトおよび6部の水性水酸化アンモニウム (3N) を反応混合物に添加し、そして混合物の温度を100℃にさらに2時間保持する。40mmHgの真空をこの系に加えて温度を110℃に徐々に上昇させることによって、反応混合物の中に存在する水を除去する。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b) として使用するために適当である。

【0220】実施例B-12

260部の商用コハク酸のペンタエリスリトールエステルの灰不分散剤 [Lubrizol[®] 936分散剤; ザ・ルブリゾル・コーポレーション (The Lubrizol Corporation)]、6部の水、および16部のメチルシクロロホスフェートの混合物を、100℃に2時間加熱する。この生成物に、8部のオルトリン酸および4部の水を添加し、そして生ずる混合物を100℃にさらに2時間加熱する。次いで、この混合物を窒素で100℃において1時間スウィーピングする。40mmHgの真空をこの系に加えて温度を110℃に徐々に上昇させる。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b) として使用するために適当である。

【0221】実施例B-13

260部の商用コハク酸のペンタエリスリトールエステルの灰不分散剤 [Lubrizol[®] 936分散剤; ザ・ルブリゾル・コーポレーション (The Lubrizol Corporation)] 8部のオルトリン酸および6部の水の混合物を、100℃に2時間加熱する。次いで、19部のメチルビス (フェニル) ホスフェート、5部のリン酸および0.4部の追加の水を反応混合物に添加し、そして混合物の温度を100℃にさらに2時間保持する。40mmHgの真空をこの系に加えて温度を130℃に徐々に上昇させる。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b) として使用するために適当である。

【0222】実施例B-14

260部の商用マンニツヒポリアミンの分散剤 [AMOCO[®] 9250分散剤; アムコ・コーポレーション (Amoco Corporation)]、8部の水および35部のジベンジルメチルホスフェートの混合物を、100℃に2時間加熱する。この生成物に、8部のオルトリン酸および4部の水を添加し、そして生ずる混合物を100℃にさらに2時間加熱する。40mmHgの真空のこの系に加えて温度を130℃に徐々に上昇させる。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b) として使用するために適当である。

【0223】実施例B-15

60

260部の商用マンニツヒポリアミンの分散剤 [AMOCO[®] 9250分散剤; アムコ・コーポレーション (Amoco Corporation)] および8部の亜リン酸の混合物を、100℃に2時間加熱する。次いで、8部のモノフェニルホスフェート、4部の亜リン酸および追加の3部の水を反応混合物に添加し、そして混合物の温度を100℃にさらに2時間保持する。40mmHgの真空のこの系に加えて温度を130℃に徐々に上昇させることによって、反応混合物の中に存在する水を除去する。生ずる均質な液体組成物は、本発明の実施において成分b) として使用するために適当である。

【0224】実施例B-16

(a) 1,000部 (0.495モル) のポリイソブテン (Mn=2020; Mw=6049、両者は米国特許第4,234,435号) および115部 (1.17モル) の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、その間に58部 (1.2モル) の塩素ガスを表面の下に添加する。184~189℃において、追加の59部 (0.83モル) の塩素を4時間かけて添加する。反応混合物を186~190℃に26時間窒素をバージしながら加熱することによってストリップングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0225】(b) 57部 (1.38当量) のテトラエチレンペンタミンの近似の全体の組成を有するエチレンポリアミンの商用混合物を、1,067部の鉱油および893部 (1.38当量) の (a) におけるように調製した置換コハク酸のアシル化剤に添加し、その間140~145℃の温度に維持することによって、混合物を調製する。次いで、反応混合物を3時間にわたって155℃に加熱し、そして窒素でブローイングすることによってストリップングする。反応混合物を濾過すると、ポリイソブテニルスクシンイミドから主として構成される所望の生成物の油の溶液として濾液が得られる。

【0226】(c) 250部の (b) におけるように形成したポリイソブテニルスクシンイミド、11部のジブチルクロロホスフェート、5部のリン酸、3.5部のトリトリアゾール、8部のホウ酸および8部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の材料のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b) として使用するために適当である。

【0227】実施例B-17

実施例B-16の手順を反復するが、ただしトリトリアゾールを (c) の反応混合物から排除する。

【0228】実施例B-18

50 実施例B-16の手順を反復するが、ただし9部のジブ

61

チル水素ホスファイトおよびモノブチル2水素ホスファイトの等モル混合物をジブチルクロロホスフェートの代わりに使用して、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0229】実施例B-19

実施例B-18の手順を反復するが、ただしジブチルクロロホスフェートを11部のモノ-2-ナフチルオルトホスフェートの代わりに使用する。

【0230】実施例B-20

(a) 1,000部(0.495モル)のポリイソブテン(Mn=2020; Mw=6049、両者は米国特許第4,234,435号)および115部(1.17モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、その間に58部(1.2モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。184~189℃において、追加の59部(0.83モル)の塩素を4時間かけて添加する。反応混合物を186~190℃に26時間窒素をバージしながら加熱することによってストリッピングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0231】(b) 18.2部(0.433当量)のテトラエチレンペンタミンの近似の全体の組成を有するエチレンポリアミンの商用混合物を、392部の鉱油および348部(0.52当量)の(a)におけるように調製した置換コハク酸のアシル化剤に添加し、その間140℃の温度に維持することによって、混合物を調製する。次いで、反応混合物を1.8時間にわたって150℃に加熱し、そして窒素でブローイングすることによってストリッピングする。反応混合物を濾過すると、ポリイソブテニルスクシンイミドから主として構成される30 所望の生成物の油の溶液として濾液が得られる。

【0232】(c) 250部の(b)におけるように形成したポリイソブテニルスクシンイミド、18部のフェニルジメチルホスフェート、8部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および8部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に3時間加熱して、固体の材料のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を130℃にゆっくり上昇させる。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用する40 ために適当である。

【0233】実施例B-21

実施例B-20の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0234】実施例B-22

実施例B-20の手順を反復するが、ただし15部のトリメチルホスフェートをフェニルジメチルホスフェートの代わりに使用すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0235】実施例B-23

62

実施例B-22の手順を反復するが、ただしフェニルジメチルホスフェートを36部の4-ジメチル-アミノフェニルホスホラステトラクロライドの代わりに使用し、そして(c)において加熱した混合物を3時間窒素でスウィーピングする。

【0236】実施例B-24

(a) 1,000部(0.495モル)のポリイソブテン(Mn=2020; Mw=6049、両者は米国特許第4,234,435号)および115部(1.17モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、その間に58部(1.2モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。184~189℃において、追加の59部(0.83モル)の塩素を4時間かけて添加する。反応混合物を186~190℃に26時間窒素をバージしながら加熱することによってストリッピングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0237】(b) 334部(0.52当量)の(a)におけるように調製したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548部の鉱油および8.6部(0.057当量)のポリグリコール112-2解乳化剤(ダウ・ケミカル・カンパニー)の混合物を、150℃に2.5時間加熱する。次いで、反応混合物を5時間にわたって210℃に加熱し、次いでさらに3.2時間210℃に保持する。反応混合物を190℃に冷却し、そして8.5部(0.2当量)のテトラエチレンペンタミンの近似の全体の組成を有するエチレンポリアミンの商用混合物を添加する。反応混合物を窒素でブローイングしながら205℃に加熱することによってストリッピングし、次いで濾過すると、所望の灰不含分散剤生成物の油の溶液として濾液が得られる。

【0238】(c) 300部の(b)におけるように形成したポリイソブテニルスクシンイミド、37部のビス(2-エチルヘキシル)水素ホスファイト、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および8部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の材料のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を130℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0239】実施例B-25

実施例B-24の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0240】実施例B-26

実施例B-24の手順を反復するが、ただし26部のジブチル水素ホスファイトをビス(2-エチルヘキシル)水素ホスファイトの代わりに使用すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。50

【0241】実施例B-27

実施例B-26の手順を反復するが、ただしビス(2-エチルヘキシル)水素ホスファイトを15部のトリメチルホスファイトの代わりに使用する。

【0242】実施例B-28

(a) 1,000部(0.495モル)のポリイソブテン(Mn=2020; Mw=6049、両者は米国特許第4,234,435号)および115部(1.17モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、その間に58部(1.2モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。184~189℃において、追加の59部(0.83モル)の塩素を4時間かけて添加する。反応混合物を186~190℃に26時間窒素をパージしながら加熱することによってストリッピングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0243】(b) 3225部(5.0当量)の(a)におけるように調製したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、289部(2.0当量)のペンタエリスリトールおよび5204部の鉱油の混合物を、225~235℃に5.5時間加熱する。反応混合物を濾過すると、所望の灰不含分散剤生成物の油の溶液として濾液が得られる。

【0244】(c) 300部の(b)におけるように形成した灰不含分散剤生成物の溶液、27部のジブチルクロロホスフェート、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および8部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の物質のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0245】実施例B-29

実施例B-28の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0246】実施例B-30

実施例B-28の手順を反復するが、ただ8部のエチルジクロロホスフェートおよび4部の亜リン酸をジブチルクロロホスフェートの代わりに使用すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0247】実施例B-31

実施例B-26の手順を反復するが、ただしジブチルクロロホスフェートを10部のジブチル水素ホスファイトを10部のジブチル水素ホスファイトおよび5部のリン酸を使用する。

【0248】実施例B-32

(a) 1,000部(0.495モル)のポリイソブテン(Mn=2020; Mw=6049、両者は米国特許

第4,234,435号)および115部(1.17モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、その間に58部(1.2モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。184~189℃において、追加の59部(0.83モル)の塩素を4時間かけて添加する。反応混合物を186~190℃に26時間窒素をパージしながら加熱することによってストリッピングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0249】(b) 322部(0.5当量)の(a)におけるように調製したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、68部(2.0当量)のペンタエリスリトールおよび508部の鉱油の混合物を、204~227℃に5時間加熱する。反応混合物を162℃に冷却し、そして5.3部(0.13当量)のテトラエチレンペンタミンのそれに近似する全体の組成を有する商用エチレンポリアミン混合物を添加する。反応混合物162~163℃に1時間加熱し、次いで130℃に冷却し、そして濾過する。この濾液は所望の灰不含分散剤生成物の油の溶液である。

【0250】(c) 350部の(b)におけるように形成した灰不含分散剤生成物の溶液、16部のジエチル水素ホスファイト、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および6部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の物質のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0251】実施例B-33

実施例B-32の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0252】実施例B-34

実施例B-32の手順を反復するが、ただし20部のジエチルクロロホスフェートをジエチルホスファイトの代わりに使用すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0253】実施例B-35

実施例B-34の手順を反復するが、ただしジエチル水素ホスファイトの代わりに12部のエチルジブチレンホスフェートおよび4部の亜リン酸を使用する。

実施例B-36

(a) 510部(0.28モル)のポリイソブテン(Mn=1845; Mw=5325、両者は米国特許第4,234,435号)および59部(0.59モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を190℃に7時間加熱し、その間に43部(0.6モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。190~192℃において、追加の11部(0.16モル)の塩素を

3. 5時間かけて添加する。反応混合物を190~193℃に10時間窒素をバージしながら加熱することによってストリッピングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0254】(b) 334部(0.52当量)の(a)におけるように調製したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548部の鉱油、30部(0.88当量)のペンタエリスリトールおよび8.6部(0.0057当量)のポリグリコール112-2解乳化剤(ダウ・ケミカル・カンパニー)の混合物を、150℃に2.5時間加熱する。次いで、反応混合物を210℃に5時間にわたって加熱し、次いで210℃にさらに3.2時間保持する。反応混合物を190℃に冷却し、そして8.5部(0.2当量)のテトラエチレンペンタミンのそれに近似する全体の組成を有する商用エチレンポリアミン混合物を添加する。反応混合物を窒素をブローイングしながら205℃に3時間加熱し、次いで濾過すると、所望の灰不分散剤生成物の油の溶液として濾液が得られる。

【0255】(c) 260部の(b)におけるように形成した灰不分散剤生成物の溶液、20部のエチルジクロロホスフェート、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および8部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の物質のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0256】実施例B-37

実施例B-36の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0257】実施例B-38

実施例B-36の手順を反復するが、ただし23部のブチレンジクロロホスフェートをエチルジクロロホスフェートの代わりに使用すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0258】実施例B-39

実施例B-38の手順を反復するが、ただしエチルジクロロホスフェートを30部のモノブチルモノ-2-エチルヘキシレン水素ホスファイトを使用する。

実施例B-40

(a) 510部(0.28モル)のポリイソブテン(Mn=1845; Mw=5325、両者は米国特許第4,234,435号)および59部(0.59モル)の無水マレイン酸の混合物を110℃に加熱する。この混合物を190℃に7時間加熱し、その間に43部(0.6モル)の塩素ガスを表面の下に添加する。190~192℃において、追加の11部(0.16モル)の塩素を3.5時間かけて添加する。反応混合物を190~19

3℃に10時間窒素をバージしながら加熱することによってストリッピングする。残留物は主にポリイソブテニルコハク酸無水物のアシル化剤である。

【0259】(b) 10.2部(0.25当量)のテトラエチレンペンタミンの近似全体組成を有するエチレンポリアミンの商用混合物を、113部の鉱油および161部(0.25当量)の(a)におけるように調製したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤に添加し、その間138℃の温度を維持することによって、混合物を調製する。反応混合物を150℃に2時間にわたって加熱し、そして窒素をブローイングすることによってストリッピングする。反応混合物を濾過すると、所望の灰不分散剤生成物の油の溶液として濾液が得られる。

【0260】(c) 125部の(b)におけるように形成した灰不分散剤生成物の溶液、9部のモノベンジルホスフェートおよび4部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および6部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の物質のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0261】実施例B-41

実施例B-40の手順を反復するが、ただしトルトリアゾールを(c)の反応混合物から排除する。

【0262】実施例B-42

実施例B-40の手順を反復するが、ただし14部のジベンジルホスフェートをモノベンジルホスフェートの代わりに使用すると、成分b)として使用するために適当な、透明な油溶性組成物が得られる。

【0263】実施例B-43

実施例B-42の手順を反復するが、ただしモノホスフェートの代わりに17部のモノフェニルジベンジルホスフェートを使用する。

【0264】実施例B-44

67. 98部のテトラエチレンペンタミンの近似全体組成を有するポリエチレンポリアミンの混合物の商業的に入手可能なポリイソブチレンスクシンイミド(約900数平均分子量を有するポリイソブチレンから誘導されたポリイソブテニル基; 約1.15コハク酸基/アルケニル基の比を有するスクシンイミド生成物)および26.14部の100ソルベント(Solvent)中性精製鉱油を、窒素雰囲気下に、反応器に供給する。生ずる溶液の温度が100~105℃に上昇した後、2.09部のホウ酸および4.6部のジブチル水素ホスファイトを反応器に導入し、次いで0.92部のトルトリアゾール[CobratercTT-100; PMCスペシャルティーズ・グループ(Specialties Group)、オハイオ州コネチカット]および次いで0.

67

78部の水を添加する。生ずる混合物を100～105℃に2時間加熱し、次いで40mmHgへの真空を加えながら、温度を徐々に115℃に上昇させる。ストリッピングを90分間、120℃/40mmHgに到達してしまうまで続ける。次いで、乾燥窒素の流れをこの系に加え、そして生成物の混合物を冷却する。生成物の混合物は本発明の組成物における成分b)として使用するために適当である。

【0265】実施例B-45

実施例B-44の手順を反復するが、ただしトリリアゾールを反応混合物から排除する。

【0266】実施例B-46

(a) 322部の実施例B-40(a)におけるように調製したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、68部のペンタエリスリトールおよび508部の鉱油の混合物を、204～227℃に5時間加熱する。反応混合物を162℃に冷却し、そして5.3部のテトラエチレンペンタミンのそれに近似する全体の組成を有する商用エチレンポリアミン混合物を添加する。反応混合物162～163℃に1時間加熱し、次いで130℃に冷却し、そして濾過する。この濾液は所望の生成物の油の溶液である。

【0267】(b) 275部の(a)におけるように形成した生成物の溶液、20部のジイソプロピル水素ホスファイト、3.5部のトリリアゾール、8部のホウ酸および8部の水から混合物を形成する。この混合物を100℃に2時間加熱して、固体の物質のすべてを溶解する。40mmHgの真空を生成物上で徐々に引いて水を除去し、その間温度を100℃にゆっくり上昇する。透明な溶液または組成物が得られ、これは油の中に可溶性であり、そして成分b)として使用するために適当である。

【0268】実施例B-47

実施例B-1～B-8の手順を反復するが、ただし各場合においてホウ酸の代わりに化学的同等の量のトリメチルボレートを使用する。

【0269】実施例B-48

実施例B-1～B-5およびB-10～B-15の手順を反復するが、ただし各場合においてホウ素化剤はホウ酸の代わりに化学的同等の量のトリメチルボレートから成り、そしてリン酸化剤は化学的同等の量の亜リン酸およびジブチル水素ホスファイトの等モル混合物から成る混合物から成る。

【0270】実施例B-49

(a) 120部の約1,300の数平均分子量を有しそして約2.8重量%の塩素を含有する塩化ポリイソブレンに、21.7部のペンタエチレンヘキサミンおよび5.6部の炭酸ナトリウムを添加する。反応混合物を約205℃に加熱し、そしてこの温度に約5時間維持する。窒素の流れを反応混合物に通過させて、反応の水を

68

除去する。反応混合物を60部の軽質鉱油およびヘキサンで希釈し、濾過し、そしてメタノールで抽出して過剰のペンタエチレンヘキサミンを除去する。この混合物を適当な真空下に120℃に加熱することによって、ヘキサンを生成物からストリッピングする。生成物はほぼ1.0～1.5重量%の窒素含量を有する。

【0271】(b) 80部の(a)におけるように形成した希釈剤した反応生成物、20部の100ソルベント・ニュートラル(Solvent Neutral)精製鉱油希釈剤、5.0部のジブチル水素ホスファイト、4.6部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成する。生ずる混合物を100～105℃に2時間加熱し、次いで40mmHgへの真空を加えながら温度を115℃に徐々に上昇させる。ストリッピングを90分間、120℃/40mmHgに到達してしまうまで続ける。次いで、乾燥窒素の流れをこの系に加え、そして生成物の混合物を冷却する。生成物の混合物は本発明の組成物における成分b)として使用するために適当である。

【0272】(c) 2部の粉末状無水ホウ酸を攪拌しながら90℃に加熱した(a)におけるように調製した80部の50重量%の鉱油溶液に添加する。次いで、この混合物の温度を150℃に増加し、そしてこの温度を4時間維持し、その間反応の水をオーバーヘッドで集める。次いで、この混合物を濾過し、そして10部の100ソルベント・ニュートラル(Solvent Neutral)精製鉱油希釈剤および3.6部のジブチル水素ホスファイトおよび3.0部の水と混合する。生ずる混合物を100～105℃に2時間加熱し、次いで40mmHgへの真空を加えながら温度を115℃に徐々に上昇させる。ストリッピングを90分間、120℃/40mmHgに到達してしまうまで続ける。次いで、乾燥窒素の流れをこの系に加え、そして生成物の混合物を冷却する。生成物の混合物は本発明の組成物における成分b)として使用するために適当である。

【0273】実施例B-50

(a) 220部のn-ノニルフェノールおよび465部のジエチレントリアミンを反応器の中に入れる。この混合物を80℃に加熱し、そして152部の37%のホルマリンを約30分の期間にわたって滴々添加する。次いで、この混合物を125℃に数時間、水の発生が止むまで加熱する。生ずる生成物はほぼ16～20%の窒素を含有するであろう。

【0274】(b) 202部のスチレン-無水マレイン酸樹脂(600～700の範囲の数平均分子量および1:1のスチレン対無水マレイン酸のモル比を有する)、202.5部のオクタデシルアミンおよび472部の100°Fで150 SUSの粘度を有する95 VI潤滑油を反応器の中に入れる。この混合物を225℃数時間加熱する。この混合物に、85部の(a)における

ように形成した生成物を、約30分かけて滴々添加する。生ずる混合物を210～230℃に6時間加熱し、その間反応の間に形成した水を集める。そのように形成したポリマーの生成物は約2.1重量%の窒素含量を有するであろう。

【0275】(c)250部の(b)におけるように生成した塩基性窒素のポリマーおよび50部の100ソルベント・ニュートラル(Solvent Neutral)精製鉱油を反応器に供給する。生ずる混合物の温度が100～105℃に上昇した後、5.7部のホウ酸、35部のジブチル水素ホスファイトおよび8部の水を添加する。生ずる混合物を100～105℃に2時間加熱し、次いで40mmHgへの真空を加えながら温度を115℃に徐々に上昇させる。ストリップングを90分間、120℃/40mmHgに到達してしまうまで続ける。次いで、乾燥窒素の流れをこの系に加え、そして生成物の混合物を冷却する。生成物の混合物は本発明の組成物における成分b)として使用するために適当である。

【0276】実施例B-51

実施例B-32の手順を反復するが、ただしジブチル水素ホスファイトの代わりに10部のジメチル水素ホスファイトを使用する。

【0277】実施例B-52

実施例B-32の手順を反復するが、ただしジブチル水素ホスファイトの代わりに5部のジメチル水素ホスファイトおよび4部の亜リン酸を使用する。

【0278】本発明のとくに好ましい実施態様は、成分b)としてポリエチレンポリアミンまたはポリエチレンポリアミンの混合物のリン酸化およびホウ素化されたスクシニミドを使用することを包含し、ここでスクシニミドは(1)1～約1.3のスクシネーション比(すなわち、化学的に結合したコハク酸基の平均数/コハク酸アシル化剤の分子構造中のアルケニル基の比)を有するアルケニルコハク酸アシル化剤から形成し、アルケニル基は約600～約1,300、より好ましくは700～1,250、最も好ましくは800～1,200の範囲の数平均分子量を有するポリオレフィン、最も好ましくはポリイソブテンから誘導される。

【0279】特記しない限り、次の手順を使用してこのようなとくに好ましいリン酸化およびホウ素化された灰不分散剤の形成において利用するアルケニルコハク酸アシル化剤のスクシネーション比を決定する：

A、置換基を誘導するポリアルキレンの数平均分子量(Mn)は、2つの方法、すなわち、蒸気圧力浸透圧測定(VPO)またはゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を使用して決定する。VPOの決定はASTM D 2503-82に従い高い純度のトルエンを測定溶媒としてを使用して実施すべきである。

【0280】あるいは、GPCの手順を使用できる。よ

く知られているように、GPC技術は分子を溶液中でそれらの大きさに従い分離することを包含する。この目的で、液体クロマトグラフィーのカラムにコントロールした粒子サイズおよび孔サイズのスチレン-ジビニルベンゼンコポリマーを充填する。置換基を誘導するポリアルキレン分子を溶媒(テトラヒドロソル)によりGPCカラムを通して輸送するとき、カラムの充填剤の孔の中に浸透するために十分な小さいポリアルキレン分子はカラムを通るそれらの進行が遅延する。他方において、より大きいポリアルキレン分子は孔にほんのわずかに浸透するか、あるいは孔から完全に排除される。結局、これらのより大きいポリアルキレン分子はカラムを通る進行がより少ない程度に遅延する。速度の分離はそれぞれのポリアルキレン分子の大きさに従い起こる。ポリアルキレンの分子量と溶離時間との間の関係を定めるために、使用すべきGPC系は既知の分子量の標準および内部標準の方法を使用して目盛り定めされる。このようなGPCの手順およびカラムの目盛り定めに関する詳細は、文献に広く記載されている。参照、例えば、W. W. ヤウ(Yau)、J. J. カーランド(Kirkland)、およびD. D. ブライ(Bly)、現代の大きさ-排除液体クロマトグラフィー(Modern-Size-Exclusion Liquid Chromatography)、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)、1979、章9(pp. 285-341)、およびその中に引用されている参考文献。

【0281】一般に、VPOおよびGPC法により決定されたMnはそれぞれの方法の精度と一致すべきである。

【0282】B、置換されたコハク酸アシル化剤の中に存在する置換基の合計の重量は、カルボニル官能基の数を決定する慣用方法により決定される。使用する好ましい手順は、置換されたコハク酸アシル化剤を標準化されたナトリウムイソプロキシドで非水性滴定することを包含する。この手順において、滴定は1:1のミネラルスピリッツ:1-ブタノール溶媒系中で実施する。あるいは、好ましさは劣るが、手順はASTM D-94手順である。

【0283】手順AおよびBからの結果を使用して、置換基の重量/合計の試料の単位重量を計算する。

【0284】C、本発明に従い成分b)として使用する、とくに好ましいリン酸化およびホウ素化された灰不分散剤の形成において使用するアルケニル置換されたコハク酸アシル化剤のスクシネーション比を決定するとき、この決定は試料の添加組成物部分に基づきである。すなわち、アルケニル置換されたコハク酸アシル化剤は不活性希釈剤との混合物としてしばしば製造される。こうして、スクシネーション比を決定する目的で、このような希釈剤は置換されたコハク酸アシル化剤の一

部分として考えるべきでなく、したがって、希釈剤とアルケニル置換されたコハク酸アシル化剤との間の分離を達成すべきである。置換されたコハク酸アシル化剤の中に存在する置換基の合計の重量の決定前に、このような分離を実施することができる。しかしながら、結果の数学的補正を使用するこのような決定後に、このような分離を実施することは好ましい。分離それ自体はシリカゲルのカラムの分離技術を使用して達成することができる。低分子量の非極性炭化水素溶媒、例えば、ヘキサンおよびより好ましくはペンタンを溶媒として使用し、ここで非反応性希釈剤はカラムから容易に分離される。次いで、カラム中で濃縮された置換されたコハク酸アシル化剤をより極性の溶離溶媒、好ましくはメタノール/メチレンジクロライドを使用して回収することができる。

【0285】成分c)

好ましくは本発明の組成物の成分a)およびb)と組み合わせて使用する金属含有洗浄剤は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と1種または1種以上の次の酸性物質(またはそれらの混合物)との油溶性塩により例示される:(1)スルホン酸、(2)カルボン酸、(3)サリシル酸、(4)アルキルフェノール、(5)硫化アルキルフェノール、(6)少なくとも1つの直接炭素-リン結合により特徴づけられる有機のリンの酸。このような有機のリンの酸は、オレフィンポリマー(例えば、1,000の金属塩を有するポリイソブテン)をリン化剤、例えば、三塩化リン、七硫化リン、五硫化リン、三塩化リンおよびイオウ、白色リンおよびハロゲン化リン、またはホスホロチオン酸クロライドで処理することによって調製するものを包含する。このような酸の最も普通に使用される塩は、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムの塩である。成分c)として使用する塩は、少なくとも50、好ましくは100以上、より好ましくは200以上のTBNを有する塩基性塩であるべきである。

【0286】用語「塩基性塩」を使用して金属塩を表示し、ここで金属は有機酸基より化学量論的に多い量で存在する。塩基性塩を調製する普通に使用される方法は、酸と化学量論的に過剰の金属中和剤、例えば、金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、または硫化物との鉱油の溶液を約50℃の温度に加熱し、そして生ずる塊を濾過することを包含する。大過剰の金属の混入を促進する「促進剤」の使用は、同様に、知られている。促進剤として有用な化合物の例は、次の通りである:フェノール系物質、例えば、フェノール、ナフトール、アルキルフェノール、チオフェノール、硫化アルキルフェノール、およびホルムアルデヒドとフェノール系物質との凝縮生成物;アルコール、例えば、メタノール、2-プロパノール、オクチルアルコール、セロソルブアルコール、カルビトールアルコール、エチレングリコール、ステアリル

アルコール、およびシクロヘキシルアルコール;およびアミン、例えば、アニリン、フェニレンジアミン、フェノチアジン、フェニル-ペーターナフチルアミン、およびドデシルアミン。塩基性塩を調製するとくに有効な方法は、酸を過剰の塩基性アルカリ土類金属中和剤および少なくとも1種のアルコール促進剤と混合し、そしてこの混合物を高温、例えば、60~200℃において炭酸化することからなる。

【0287】適当な金属含有洗浄剤の例は、次のものを包含するが、これらに限定されない:このような物質の塩基性または過塩基性塩、例えば、リチウムフェネート、カルシウムフェネート、マグネシウムフェネート、硫化リチウムフェネート、硫化ナトリウムフェネート、硫化カリウムフェネート、硫化カルシウムフェネート、および硫化マグネシウムフェネート、ここで各芳香族基は炭化水素可溶性を付与する1または2以上の脂肪族基を有する;リチウムスルホネート、ナトリウムスルホネート、カリウムスルホネート、カルシウムスルホネート、およびマグネシウムスルホネート、ここで各スルホン酸部分は芳香族核に結合しており、そして芳香族核は通常炭化水素可溶性を付与する1または2以上の脂肪族基を有する;リチウムサリシレート、ナトリウムサリシレート、カリウムサリシレート、カルシウムサリシレート、およびマグネシウムサリシレート、ここで各芳香族部分は通常炭化水素可溶性を付与する1または2以上の脂肪族置換基により置換されている;10~2000個の炭素原子を有するリン硫化オレフィンの加水分解物または10~2000個の炭素原子を有するリン硫化アルコールおよび/または脂肪族置換フェノール系化合物の加水分解物のリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムの塩;脂肪族カルボン酸および脂肪族置換環状脂肪族カルボン酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムの塩;および油溶性有機酸の他の多数の同様なアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩。2種またはそれ以上の異なるアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の塩基性または過塩基性試料の混合物を使用することができる。同様に、2種またはそれ以上の異なる酸または2種またはそれ以上の異なる型の酸の塩基性または過塩基性の塩の混合物(例えば、1種または1種以上のカルシウムフェネートと1種または1種以上のカルシウムスルホネートとの混合物)を、また、使用することができる。ルビジウム、セシウムおよびストロンチウムの塩は使用可能であるが、それらの価格はほとんどの使用のために実施不能とする。同様に、バリウム塩は有効であるが、毒物学的観点から重金属としてバリウムは現在の使用に好ましさに劣る。

【0288】よく知られているように、過塩基の金属洗浄剤は、一般に、過塩基化量の無機塩基を、多分マイクロ分散物またはコロイド状態濁物の形態で、含有すると見

なされるている。こうして、成分c)物質に適用された用語「油性性」は、金属洗浄剤を包含し、ここで無機塩基はこの用語の厳格な意味において必ずしも完全にまたは真に油性性であることは必要ではなく、ただしこのような洗浄剤は、ベース油の中に混合したとき、あたかもそれらが油の中に完全に溶解するのと同じ方法で挙動することを条件する。

【0289】総合すると、前述の種々の塩基性または過塩基性の洗浄剤は、時には、非常に簡単に、塩基性アルカリ金属またはアルカリ土類金属含有有機酸塩と呼ばれてきている。

【0290】油性性塩基性アルカリ金属およびアルカリ土類金属含有洗浄剤はこの分野においてよく知られており、そして特許文献に広く報告されている。例えば、次の開示を参照：米国特許第2,451,345；2,451,346；2,485,861；2,501,731；2,501,732；2,585,520；2,671,758；2,616,904；2,616,905；2,616,906；2,616,911；2,616,924；2,616,925；2,617,049；2,695,910；3,178,368；3,367,867；3,496,105；3,629,109；3,865,737；3,907,691；4,100,085；4,129,589；4,137,184；4,148,740；4,212,752；4,617,135；4,647,787；4,880,550；英国特許出願公開第2,082,619A号および欧州特許出願公開第121,024B1号および欧州特許出願公開第259,974A2号。成分c)として使用する塩基性または過塩基性の洗浄剤は、必要に応じて、油性性ホウ素化アルカリ金属またはアルカリ土類金属含有洗浄剤であることができる。ホウ素化過塩基性金属洗浄剤は、例えば、米国特許第3,480,548号、米国特許第3,679,584号、米国特許第3,829,381号、米国特許第3,909,691号、米国特許第4,965,003号および米国特許第4,965,004号に記載されている。

【0291】成分c)として使用するためにとくに好ましい金属洗浄剤は、1または2以上のカルシウムスルホネート、1種または1種以上のマグネシウムスルホネート、または1種または1種以上のカルシウムスルホネートと1種または1種以上のマグネシウムスルホネートとの混合物である。1種または1種以上の過塩基性1または2以上のカルシウムスルホネート、1種または1種以上のマグネシウムスルホネート、または1種または1種以上のカルシウムスルホネートと1種または1種以上のマグネシウムスルホネートとの混合物は最も好ましい。

【0292】他の添加成分

本発明の潤滑油および潤滑油濃厚物は、好ましくは、このような追加の成分により全体の組成物に付与することができる性質を獲得するために追加の成分を含有する。

このような成分の性質は、大きい程度に、究極の油性組成物（潤滑または機能流体組成物）の特定の用途により支配されるであろう。

【0293】酸化防止剤 ほとんどの油性組成物は、ことに高温における、空気存在下の早期の劣化から組成物を保護するために、普通の量の1種または1種以上の酸化防止剤を含有するであろう。典型的な酸化防止剤は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、第2芳香族アミン酸化防止剤、硫化フェノール系酸化防止剤、油性銅化合物、リン含有酸化防止剤などを包含する。

【0294】立体障害フェノール系酸化防止剤の例は、次のものを包含する：オルト-アルキル化フェノール系化合物、例えば、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2,6-ジイソプロピルフェノール、2-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4-(N,N-ジメチルアミノメチル)-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-エチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-メチル-6-スチリルフェノール、2,6-ジスチリル-4-ノニルフェノール、およびそれらの類似体および同族体。2種またはそれ以上のこのような1枝フェノール系化合物の混合物は、また、適当である。

【0295】本発明の組成物において好ましい酸化防止剤は、メチレン架橋アルキルフェノールであり、そしてそれらは単一でまたは互いと組み合わせて、あるいは立体障害非架橋フェノール系化合物と組み合わせて使用することができる。メチレン架橋化合物の例は、次のものを包含する：4,4'-メチレンビス(6-tert-ブチル-ο-クレゾール)、4,4'-メチレンビス(2-tert-アミル-ο-クレゾール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、および同様な化合物。メチレン架橋アルキルフェノールの混合物、例えば、米国特許第3,221,652号に記載されているものはとくに好ましい。

【0296】アミン酸化防止剤、ことに油性芳香族第2アミンは、また、本発明の組成物において使用することができる。芳香族第2モノアミンは好ましいが、芳香族第2ポリアミンはまた適当である。芳香族第2モノアミンの例は、次のものを包含する：ジフェニルアミン、各々が約16個までの炭素原子を有する1または2つのアルキル置換基を含有するアルキルジフェニルアミン、フェニル-α-ナフチルアミン、フェニル-β-ナフチルアミン、各々が約16個までの炭素原子を有する1または2つのアルキルまたはアラキル基を含有するアルキル-またはアラキル-置換フェニル-α-ナフチルアミン、各々が約16個までの炭素原子を有する1または2つのアルキルまたはアラキル基を含有するアルキル

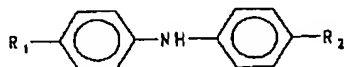
75

ルーまたはアラルキルー置換フェニルーβ-ナフチルアミン、および同様な化合物。

【0297】芳香族アミン酸化防止剤の好ましい型は、次の一般式のアルキル化ジフェニルアミンである：

【0298】

【化5】



【0299】式中、R₁は8～12、より好ましくは8または9個の炭素原子を有するアルキル基、好ましい分枝鎖状アルキル基であり、そしてR₂は水素原子または8～12、より好ましくは8または9個の炭素原子を有するアルキル基、好ましい分枝鎖状アルキル基である。最も好ましくは、R₁およびR₂は同一である。1つのこのような好ましい化合物は、ナウガルベ（Nau Galube）438Lとして商業的に入手可能な物質であり、これは主にニル基が分枝鎖状である、4,4'-ジニルジフェニルアミン（すなわち、ビス（4-ニルフェニル）アミン）である物質と理解される。

【0300】本発明の組成物の中に含めるために他の有用な型の酸化防止剤は、1種または1種以上の液体の、部分的に硫化されたフェノール系化合物、例えば、1塩化イオウとフェノールの液体混合物との反応により調製されたものから構成されるフェノール混合物の少なくとも約50重量%は液体存在を生成するために反応性ヒンダードフェノールの1モル当たり約0.3～約0.7グラム原子の1塩化イオウを供給する性質で使用する。このような液体生成物の組成物の調製において有用な典型的なフェノール混合物は、約75重量%の2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、約10重量%の2-tert-ブチルフェノール、約13重量%の2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノールを含有する混合物を包含する。この反応は発熱性であり、こうして好ましくは約15℃～約70℃、最も好ましくは約40℃～約60℃の範囲内に保持する。

【0301】異なる酸化防止剤の混合物を、また、使用することができる。1つの適当な混合物は、(i)25℃において液体である少なくとも3つの異なる立体ヒンダードtert-ブチル化1価フェノールの油溶性混合物、(ii)少なくとも3つの異なる立体ヒンダードtert-ブチル化メチレン架橋ポリフェノールの油溶性混合物、および(iii)アルキル基が8～12個の炭素原子を有する分枝鎖状アルキル基である、少なくとも1種のビス（4-アルキルフェニル）アミンの組み合わせから構成され、(i)、(ii)および(iii)の重量比率は、成分(iii)の1部当たり3.5～5.0部の成分(i)および0.9～1.2部の成分(ii)の範囲である。

【0302】本発明の潤滑組成物は、好ましくは0.0

76

1～1.0重量%、より好ましくは0.05～0.7重量%の1種または1種以上の前述の型の立体ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有する。交互にまたは追加的に、本発明の潤滑油は0.01～1.0重量%、より好ましくは0.05～0.7重量%の1種または1種以上の前述の型の芳香族アミン酸化防止剤を含有することができる。

【0303】腐食抑制剤

また、本発明において、潤滑組成物および添加濃厚物の中に適当な量の腐食抑制剤を使用することは好ましい。これは金属表面の腐食を抑制する性質を有する単一の化合物または化合物の混合物であることができる。

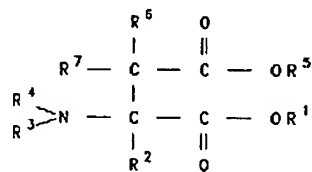
【0304】このような添加剤の1つの型は銅腐食の抑制剤である。このような化合物は、次のものを包含する：ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、オクチルトリアゾール、デシルトリアゾール、ドデシルトリアゾール、2-メルカプトベンゾトリアゾール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルジチオ-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス（ヒドロカルビルチオ）-1,3,4-チアジアゾール、および2,5-（ビス）ヒドロカルビルジチオ-1,3,4-チアジアゾール。好ましい化合物は1,3,4-チアジアゾール類であり、ある数のそれらは商品として入手可能である。このような化合物は、一般に、既知の手順によりヒドラジンおよび二硫化炭素から合成される。参照、例えば、米国特許第2,749,289号、米国特許第2,749,311号、米国特許第2,760,933号、米国特許第2,850,453号、米国特許第2,910,439号、米国特許第3,663,561号、米国特許第3,862,798号および米国特許第3,840,549号。

【0305】本発明の組成物における使用に適当な腐食抑制剤の他の型は、ジマーまたはトリマーの酸、例えば、タル油脂脂肪酸、オレイン酸、リノール酸などを包含する。この型の生成物は現在種々の商業的源から入手可能であり、例えば、ジマーまたはトリマーの酸はHYS TRENEの商標でウィットコ・ケミカル・コーポレーション（Witco Chemical Corporation）のフムコ・ケミカル・ディビジョン（Humco Chemical Division）から、およびEMPOLの商標でエメリー・ケミカルズ（Emery Chemicals）から商業的に入手可能である。本発明の実施において使用するための他の有用な型の腐食抑制剤は、アルケニルコハク酸およびアルケニルコハク酸無水物の腐食抑制剤、例えば、テトラプロベニルコハク酸、テトラプロベニルコハク酸無水物、テトラデセニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸無水物、ヘキサデセニルコハク酸、ヘキサデセニルコハク酸無水物などである。また、アルケニル基の中に8～24個の炭

素原子を有するアルケニルコハク酸とアルコール、例えば、ポリグリコールとの半分エステルは有用である。他の適当な腐食抑制剤は、次のものを包含する：エーテルアミン；酸性ホスフェート；アミン；ポリエトキシ化合物、例えば、エトキシ化アミン、エトキシ化フェノール、およびエトキシ化アルコール；イミダゾリン；など。これらの型の物質はこの分野においてよく知られており、そしてある数のこのような物質は商業的に入手可能である。他の有用な腐食抑制剤は、次の式により表されるアミノコハク酸またはそれらの誘導体である：

【0306】

【化6】



【0307】式中R¹、R²、R⁵、R⁶およびR⁷の各々は、独立に、水素原子または1～30個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、そしてR³およびR⁴各々は、独立に、水素原子、1～30個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、または1～30個の炭素原子を有するアシル基である。基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、ヒドロカルビルの形態であるとき、例えば、アルキル、シクロアルキルまたは芳香族を含有する基であることができる。好ましくは、R¹およびR⁵は同一であるか、あるいは異なる1～20個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の炭化水素基である。最も好ましくは、R¹およびR⁵は3～6個の炭素原子を有する飽和の炭化水素基である。R²、R³またはR⁴、R⁶およびR⁷は、ヒドロカルビル基の形態であるとき、好ましくは同一であるか、あるいは異なる直鎖状または分枝鎖状の炭化水素基である。好ましくは、好ましくは、アミノコハク酸のジアルキルエステルを使用し、ここでR¹およびR⁵同一であるか、あるいは異なる3～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、R²は水素原子であり、そしてR³またはR⁴は15～20個の炭素原子を有するアルキル基または2～10個の炭素原子を有する飽和または不飽和のカルボン酸から誘導されるアシル基である。

【0308】最も好ましいアミノコハク酸誘導体は、R¹およびR⁵がイソブチルであり、R²が水素原子であり、R³はオクタデシルおよび／またはオクタデニルであり、そしてR⁴は3-カルボキシー-1-オキソ-2-プロペニルである、上の式のアミノコハク酸のジアルキルエステルである。このようなエステルにおいて、R⁶およびR⁷は最も好ましくは水素原子である。

【0309】本発明の潤滑組成物は、最も好ましくは、0.005～0.5重量%、ことに0.01～0.2重

量%の1または2以上の前述の型の腐食抑制剤および／または金属誘導体を含有する。

【0310】消泡剤

適当な消泡剤は、シリコーンおよび有機ポリマー、例えば、アクリレートポリマーを包含する。種々の消泡剤は、泡抑制剤 (Foam Control Agents)、H. T. カーナー (Kerner) 著 (Noyes Data Corporation, 1976, p. 125-176) に記載されている。シリコーン型消泡剤、例えば、ジアルキルシリコーンポリマーと他の物質との混合物は、また、有効である。典型的なこのような混合物は、シリコーンとアクリレートポリマーとの混合物、シリコーンと1種または1種以上のアミンとの混合物、およびシリコーンと1種または1種以上のアミンカルボキレートとの混合物である。

【0311】中性の金属含有洗浄剤

ある用途、例えば、ディーゼル機関のためのクランクケースの潤滑油のために、金属がアルカリ金属またはアルカリ土類金属である、油溶性中性の金属含有洗浄剤を含めることが望ましい。このような洗浄剤の化合物は、また、使用することができる。この型の中性の洗浄剤は、洗浄剤の中に存在する酸性部分に関して本質的に化学量論的に同等の量の金属を含有するものである。こうして、一般に、中性の洗浄剤は約50のTBNを有する。

【0312】このような洗浄剤の形成において利用する酸性物質は、カルボン酸、サリシル酸、アルキルフェノール、スルホン酸、硫化アルキルフェノールなどを包含する。この型の典型的な洗浄剤および／またはそれらの調製方法は、文献に記載されている。参照、例えば、次の米国特許に記載されている：2,001,108；2,081,075；2,095,538；2,144,078；2,163,622；2,180,697；2,180,698；2,180,699；2,211,972；2,223,127；2,228,654；2,228,661；2,249,626；2,252,793；2,270,183；2,281,824；2,289,795；2,292,205；2,294,145；2,321,463；2,322,307；2,335,017；2,336,074；2,339,692；2,356,043；2,360,302；2,362,291；2,399,877；2,399,878；2,409,687；および2,416,281。

【0313】ある数のこのような化合物は、商品、例えば、HITEC® 614 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethl Petroleum Additives, Inc.)；エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド (Ethl Petroleum Additives, Ltd.) として入手可能である。

【0314】補助の摩耗防止および／または極端な圧力添加剤

ある種の用途、例えば、歯車油のために、本発明の組成物は、好ましくは、1種または1種以上の油溶性摩耗防止および／または極端な圧力添加剤を含有する。これらはある数のよく知られているクラスの物質、例えば、イオウを含有する添加剤、ホウ素の酸のエステル、リンの酸のエステル、リンの酸のアミン塩、酸性エステル、高級カルボン酸およびそれらの誘導体、塩素を含有する添加剤などからなる。

【0315】典型的なイオウを含有する摩耗防止および／または極端な圧力添加剤は、次のものを包含する：ジヒドロカルビルポリサルファイド；硫化オレフィン；天然由来（マッコウ鯨油）および合成由来の硫化脂肪酸エステル；トリチオン；チエニル誘導体；硫化テルペン； C_2-C_8 モノオレフィンの硫化オリゴマー；アルカノールおよび他の有機ヒドロキシ化合物、例えば、フェノールのキサンテート；アルキルアミンおよび他の有機アミンから調製したチオカルバメート；および硫化ディールスアルダー付加物、例えば、米国特許再発行Re 27, 331号に記載されているもの。特定の例は、なかでも、次のものを包含する：Mn 1, 100の硫化ポリイソブテン、硫化イソブチレン、硫化トリイソブチレン、ジシクロヘキシルジサルファイド、ジフェニルおよびジベンジルジサルファイド、ジ α -ブチルトリサルファイド、およびジニルトリサルファイド。

【0316】使用できるホウ素の酸のエステルは、次のものを包含する：1価および／または多価のアルコールおよび／またはフェノールのボレート、メタボレートおよびピボレート、例えば、トリオクチルボレート、トリデシルボレート、2-エチルヘキシルピロボレート、イソアミルメタボレート、トリキシリルボレート、（ブチル）（2, 4-ヘキサジニル）ボレートなど。

【0317】摩耗防止および／または極端な圧力添加剤として使用できるリンの酸の典型的なエステルは、次のものを包含する：トリヒドロカルビルホスファイト、ホスホネートおよびホスフェート、およびジヒドロカルビルホスファイト；例えば、トリクレシルホスフェート、トリブチルホスファイト、トリス（2-クロロエチル）ホスフェートおよびホスファイト、ジブチルトリクロロメチルホスホネート、ジ（ n -ブチル）ホスファイト、トリフェニルホスファイト、およびトリルホスフィン酸ジプロピルエステル。

【0318】使用できるリンの酸およびリンの酸-エステルのアミン塩の例は、次の通りである：部分的にエステル化したリン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびホスフィン酸および部分的または完全なチオ類似体、例えば、部分的にエステル化したモノチオリン酸、ジチオリン酸、トリチオリン酸およびテトラチオリン酸のアミン塩；ホスホン酸およびそれらのチオ類似体のアミン塩；など。特定の例は、次のものを包含する：ドデシルリン酸のジヘキシルアンモニウム塩、ジオクチルジチオリ

ン酸のジエチルヘキシルアンモニウム塩、ジブチルチオリン酸のオクタデシルアンモニウム塩、2-エチルヘキシルリン酸のジラウリルアンモニウム塩、ブタンホスホン酸のジオレイルアンモニウム塩、および類似化合物。

【0319】摩耗防止および／または極端な圧力添加剤として使用できる高級カルボン酸および誘導体の例は、次の通りである：脂肪酸、二量体化および三量体化された不飽和天然の酸（例えば、リノール酸）およびエステル、それらのアミン、アンモニウムおよび金属（とくに鉛）の塩、およびそれらのアミドおよびイミダゾリンの塩および縮合生成物、オキサゾリジン、および脂肪酸のエステル、例えば、アンモニウムジ（リノール）酸、ラード油、オレイン酸、動物のグリセリド、ステアリン酸鉛など。

【0320】このような塩素を含有する添加剤は、パラフィンおよび微結晶質型の両者の塩化ワックス、ポリハロ芳香族、例えば、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、トリフルオロメチルナフタレン、パークロロベンゼン、ペンタクロロフェノールおよびジクロロジフェニルトリクロロエタンを包含する。また、クロロ硫化オレフィンおよびオレフィン系ワックスおよび硫化クロロフェニルメチルクロロおよびクロロキサンテートは有用である。特定の例は、粗製ベンジルジサルファイド、Mn 600のクロロ硫化ポリイソブテン、クロロ硫化ピネンおよびクロロ硫化ラード油を包含する。

【0321】補助の灰不含有分散剤

必要に応じて、本発明の組成物は、成分b)により寄与される分散性を補助するために、1または2以上の補助の灰不含有分散剤を含むことができる。補助の灰不含有分散剤は、成分b)の方法でリン酸化およびホウ素化されないことにおいて、成分b)と異なる。補助の灰不含有分散剤は、それにもかかわらず、成分b)の形成において使用するためにここに記載する型の手順を使用することによるか、あるいは従来の技術のリンまたはホウ素を含有する灰不含有分散剤により生成するために従来使用されている型の手順を使用することによって、リン酸化またはホウ素化することができる。例えば、補助の灰不含有分散剤は、1種または1種以上の無機リン化合物または1種または1種以上の有機リン化合物、または1種または1種以上の無機リン化合物および1種または1種以上の有機リン化合物の組み合わせと加熱した灰不含有分散剤を含有する、塩基性窒素および／またはヒドロキシル基を含有する灰不含有分散剤であることができる。

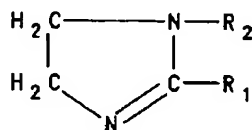
【0322】こうして、本発明の組成物において使用できる補助の灰不含有分散剤は、成分b)の調製と組み合わせる上に述べた型の塩基性窒素および／またはヒドロキシル基を含有する灰不含有分散剤のいずれであることもできる。したがって、前述の任意のカルボン酸および／または任意のヒドロカルビルポリアミン分散剤および／または任意のマンニツヒポリアミンの分散剤および／また

81

は任意のポリマーのポリアミンの分散剤を使用することができる。本発明の組成物の中を含むことができる他の灰不分散剤は、次の式で表すことができるイミダゾリン分散剤である：

【0323】

【化7】



【0324】式中、 R_1 は1～30個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、例えば、7～22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり、そして R_2 は水素または1～22個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、または2～50個の炭素原子を有するアシルアミノアルキルまたはヒドロキシアルキル基である。このような長鎖アルキル（または長鎖アルケニル）イミダゾリン化合物、対応する長鎖脂肪酸（式 R_1-COOH の）、例えば、オレイン酸を適当なポリアミンと反応させることによってつくることができる。次いで、形成したイミダゾリンは、通常、例えば、基 R_1 がオレイン酸のオレイル残基を表す、オレイルイミダゾリンと呼ばれる。これらのイミダゾリンの2-位置における他の適当なアルキル置換基は、ウンシル、ヘプタデシル、ラウリルおよびエルシルを包含する。イミダゾリンの適当なN-置換基（すなわち、基 R_2 ）は、ヒドロカルビル基、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、およびアシルアミノアルキル基を包含する。これらの種々の基の例は、メチル、ブチル、デシル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリル、ヒドロキシエチル、アミノエチル、オレイルアミノエチルおよびステアリルエチルを包含する。

【0325】本発明の組成物の中に組み込まれた灰不分散剤の他のクラスは、アンモニア、エチレンオキシドおよび8～30個の炭素原子を有するカルボン酸の反応によりつくられるエトキシ化アミンの反応生成物である。エトキシ化アミンは、例えば、モノー、ジーまたはトリ-エタノールアミンまたはそれらのポリエトキシ化誘導体であることができ、そしてカルボン酸は、例えば、10～22個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の脂肪酸、ナフタレン酸、レジン酸またはアルキルアリールカルボン酸であることができる。

【0326】本発明の実施において使用できるなお他の型の灰不分散剤は、 α -オレフィン-マレイミドコポリマー、例えば、米国特許第3,909,215号に記載されているものである。このようなコポリマーは、N-置換マレイミドおよび8～30個の炭素原子を有する脂肪族の α -オレフィンの交互コポリマーである。コポリマーは平均4～20個のマレイミド/分子を有するこ

82

とができる。マレイミドの窒素上の置換基は、同一であるか、あるいは異なり、そして3～30個の炭素原子を有する炭素、水素および窒素から本質的に構成される有機基である。本発明における使用に高度に適当である商業的に入手可能な物質は、シェブロン (Chevron) OFA 425Bであり、そしてこの物質は米国特許第3,909,215号に記載する型の α -オレフィンマレイミドコポリマーであるか、あるいはそれから成ると信じられる。

10 【0327】上の型および多数の他の型の灰不分散剤は、単一でか、あるいは組み合わせで、本発明の組成物において利用することができ、ただしそれらはもちろん使用する他の添加剤の成分と適合性でありそして使用のために選択されるベース油の中に適当に可溶性であること条件である。

【0328】流動点低下剤 本発明の組成物の中に含まれる添加剤の他の有用な型は、1種または1種以上の流動点低下剤である。組成物の低温性質を改良するための油をベースする組成物中の流動点低下剤の使用は、この分野においてよく知られている。参照、例えば、本潤滑添加剤 (Lubricant Additives)、C. V. スマルヒーア (Smalheer) およびR. ケンディ・スミス (Kennedy Smith) 著 (Lezlius-Hiles Co. Publishers, オハイオ州クレブランド)；ギヤおよびトランスミッションの潤滑油 (Gear and Transmission Lubricants)、C. T. ボウナー (Boner) 著 (Reinhold Publishing Corp., ニューヨーク, 1964)；および潤滑油添加剤 (Lubricant Additives)、M. W. ランネイ (Ranney) (Noyes Data Corporation, ニュージャージー州, 1973)。本発明の組成物中の流動点低下剤として満足に機能する型の化合物の例は、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ハロパラフィンワックスと芳香族化合物との凝縮生成物、およびビニルカルボキレートポリマーである。また、流動点低下剤として、ジアルキルフマレート、脂肪酸のビニルエステルおよびビニルアルキルエーテルの重合によりつくられるターポリマーは適当である。このようなポリマーの調製技術およびそれらの使用は、米国特許第3,250,715号に開示されている。一般に、それらが本発明の組成物の中に存在するとき、流動点低下剤（活性含量基準で）は、合計の組成物に基づいて、0.01～5重量%、よりしばしば0.01～1重量%の範囲内の量で存在する。

【0329】粘度指数改良剤

要求される粘度の等級に依存して、潤滑組成物は15重量%までの1種または1種以上の粘度指数改良剤を含有することができる（供給されるとき粘度指数改良剤にし

ばしば関連する溶媒または担体の重量を排除する)。このような使用について知られている多数の型の物質は、次のものを包含する：例えば、窒素を含有するポリマーとグラフトした炭化水素ポリマー、オレフィンポリマー、例えば、ポリブテン、エチレン-プロピレンコポリマー、水素化ポリマーおよびスチレンとイソブレンおよび/またはブタジエンとのコポリマーおよびターポリマー、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートのポリマー、アルキルメタクリレートとN-ビニルピロリドンまたはジメチルアミノアルキルメタクリレートとのコポリマー；活性モノマー、例えば、無水マレイン酸とのエチレン-プロピレンの後グラフトポリマー、これはさらにアルコールまたはアルキレンポリアミンと反応させることができる；アルコールおよび/またはアミンと後反応させたスチレン/無水マレイン酸ポリマーなど。

【0330】本発明の組成物における使用に適当な、分散剤および粘度指数改良剤の活性を組み合わせた分散剤粘度指数改良剤は、例えば、米国特許第3,702,300号、米国特許第4,068,056号、米国特許第4,068,058号、米国特許第4,089,794号、米国特許第4,137,185号、米国特許第4,146,489号、米国特許第4,149,984号、米国特許第4,160,739号および米国特許第4,519,929号に記載されている。

【0331】摩擦変更改剤

これらの物質は、時には燃料経済添加剤として知られており、米国特許第4,356,097号に記載されているようなアルキルホスホネートのような物質、欧州特許発行第20037号に記載されているようなアンモニアまたはアルキルモノアミンから誘導された脂肪族ヒドロカルビル置換スクシンイミド、米国特許第4,105,571号に記載されているような二量体の酸エステル、オレアミドなどを包含する。このような添加剤は、使用するとき、一般に0.1~5重量%の量で存在する。一般に、グリセロールオレエートは燃料経済添加剤の他の例であり、そしてこれらは、通常、配合した油の重量に基づいて、非常に少量で、例えば、0.05~0.2重量%の量で存在する。

【0332】他の適当な摩擦変更改剤は、次のものを包含する：脂肪族アミンまたはエトキシ化脂肪族アミン、脂肪族脂肪酸アミド、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステル、脂肪族カルボン酸エステル-アミド、脂肪族ホスフェート、脂肪族チオホスホネート、脂肪族チオホスホネートなど、ここで脂肪族基は通常この化合物を適当に油溶性とするために約8個の炭素原子を有する。

【0333】本発明の実施において使用することができる所望の摩擦変更改剤添加組成物は、欧州特許出願第389,237号に記載されている。この組み合わせは、長

鎖スクシンイミド誘導体および長鎖アミドの使用を包含する。

【0334】シール膨潤剤

組成物のシール性能（エラストマーの相溶性）を改良するために、添加剤を本発明の組成物の中に導入することができる。この型の既知の物質は、次のものを包含する：ジアルキルジエステル、例えば、適当な粘度の芳香族炭化水素、例えば、パナソル（Panasol）AN-3N、製品、例えば、ルブリソル（Lubrisol）730、ポリオールエステル、例えば、ヘンケル・コーポレーションのエメリイ・グループ（Emery Group of Henkel Corporation）からのエメリイ（Emery）2935、2936および2939エステル、およびハトコ・コーポレーション（Hatco Corporation）からのハトコル（Haccol）2352、2962、2952、2938、2939、2970、3178および4322ポリオールエステル。一般に、最も適当なジエステルは、 C_8-C_{13} アルカノールのアジベート、アゼレートおよびセバケート（またはそれらの混合物）、および C_4-C_{13} アルカノールのフタレート（またはそれらの混合物）を包含する。2種またはそれ以上の異なる型のジエステルの混合物（例えば、ジアルキルアジベートおよびジアルキルアゼレートなど）は、また、使用できる。このような物質の例は、次のものを包含する：アジピン酸、アゼライン酸およびセバシン酸のn-オクチル、2-エチルヘキシル、イソデシル、およびトリデシルジエステル、およびフタル酸のn-ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルおよびトリデシルジエステル。

【0335】ベース油（base oil）

本発明の添加剤の組み合わせは、広範な種類の潤滑油または機能流体の中に、適当な活性成分を提供するために有効な量で混入することができる。ベース油は石油（またはタールサンド、石炭、シェールなど）から誘導された潤滑粘性炭化水素油であることができるばかりでなく、かつまた適当な粘度の天然油など、および合成油、例えば、水素化ポリオレフィン油；ポリ- α -オレフィン（例えば、水素化または非水素化 α -オレフィンオリゴマー、例えば、水素化ポリ-1-デセン）；ジカルボン酸のアルキルエステル；ジカルボン酸、ポリグリコールおよびアルコールの複雑なエステル；炭酸およびリン酸のアルキルエステル；ポリシリコン；フルオロ炭化水素油；任意の比率の鉱油、天然油および/または合成油の混合物などであることができる。この開示のための用語「ベース油」はすべての前述のものを包含する。

【0336】こうして、本発明の添加組成物は、潤滑油または機能流体組成物、例えば、自動車のクランクケースの潤滑油、自動車のトランスミッション、歯車油、作

動油、切削油などにおいて使用することができ、ここで潤滑粘性ベース油は鉱油、合成油、天然油、例えば、植物油、またはそれらの混合物、例えば、鉱油と合成油との混合物である。

【0337】適当な鉱油は、ガルフコースト、ミドコンチネント、ペンシルバニア、カリフォルニア、アラスカ、ミドルイースト、ノースシーなどを包含する任意の源の原油から精製した適当な粘度のものを包含する。標準の精製操作を鉱油の処理において使用できる。本発明の組成物において有用な石油の一般のタイプの例は、10
ソルベントニュートラル (solvent neutral)、ブライストック、シリンダー原料油、残油、ハイドロクラッキングしたベース原料油、ペールオイルを包含するパラフィン油、および溶媒抽出ナフテン系油である。このような油およびそれらのブレンドは、広くこの分野において知られているある数の普通の技術により製造される。

【0338】前述したように、ベース油は1種または1種以上の合成油の部分から本質的に成るか、あるいはからなる。適当な合成油の例は、 C_2-C_{12} オレフィンの20
ホモポリマーおよびインターポリマー、モノアルコールおよびポリオールとの両者のカルボン酸エステル、ポリエーテル、シリコン、ポリグリコール、シリケート、アルキル化芳香族、カーボネート、チオカーボネート、オルトホルメート、ホスフェートおよびホスファイト、ボレートおよび水素化炭化水素である。このような油の代表例は、 C_2-C_{12} モノオレフィン炭化水素のホモポリマーおよびインターポリマー、アルキル化ベンゼン（例えば、ドデシルベンゼン、ジドデシルベンゼン、テトラ20
デシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ（2-エチルヘキシル）ベンゼン、ワックスアルキル化ナフタレン）；およびポリフェニル（例えば、ピフェニル、ターフェニル）である。

【0339】末端のヒドロキシル基がエステル化、エーテル化などにより変性された、アルキレンオキシドのポリマーおよびインターポリマーおよびそれらの誘導体は他のクラスの合成油を構成する。それらの例は、次の通りである：アルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの重合により調製された油、これらのポリオキシアルキレンのポリマーのアルキル40
およびアリールエーテル（例えば、1,000の平均分子量を有するメチルポリイソブレングリコールエーテル、500~1,000の分子量を有するポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、1,000~1,500の分子量を有するポリプロピレングリコールのジエチルエーテル）またはそれらのモノ-およびポリ-カルボン酸エステル、例えば、酢酸エステル、混合 C_3-C_6 脂肪酸エステル、またはテトラエチレングリコールの C_{13} オキシ酸ジエステル。

【0340】合成油の他の適当なクラスは、ジカルボン

酸（例えば、フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体）と種々のアルコール（例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール）とのエステルからなる。これらのエステルの特定の例は、次のものを包含する：ジブチルアジペート、ジ（2-エチルヘキシル）アジペート、ジドデシルアジペート、ジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジラウリルセバケート、ジ-n-ヘキシルフマレート、ジオクチルセバケート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソドデシルアゼレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、ジ（エイコシル）セバケート、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、および1モルのセバシン酸と2モルのテトラエチレングリコールおよび2モルの2-エチルヘキサン酸との反応によって形成される複雑なエステル。

【0341】合成油として使用できるエステルは、 C_3-C_{12} モノカルボン酸およびポリオールおよびポリオールエステル、例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトールからつくられたものを包含する。トリメチロールプロパントリベラルゴネートおよびペンタエリスリトールテトラカブレートはそれらの例である。

【0342】シリコンに基づく油、例えば、ポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシまたはポリアリーロキシシロキサン油およびシリケート油は、他のクラスの合成潤滑油（例えば、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ（2-エチルヘキシル）シリケート、テトラ（p-t-ブチルフェニル）シリケート、ポリ（メチル）シロキサン、およびポリ（メチルフェニル）シロキサンを構成する。他の合成潤滑油は、リンを含有する酸の液体エステル、例えば、トリクレシルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスファイト、およびデカンホスホン酸のジエチルエステルを包含する。

【0343】また、ベース油またはベース油の成分として、 C_8-C_{16} アルファ-オレフィンの水素化または非水素化液体オリゴマー、例えば、1-デカンからの水素化または非水素化オリゴマーは有用である。このような液状オリゴマーの1-アルケン炭化水素の製造方法は既知であり、そして文献に報告されている。参照、例えば、米国特許第3,749,560号、米国特許第3,763,244号、米国特許第3,780,128号、米国特許第4,172,855号、米国特許第4,218,330号および米国特許第4,950,822号。さらに、この型の水素化1-アルケンオリゴマーは、商品として、例えば、商品名ETHYLFLO162、ETHYLFLO166、ETHYLFLO168、ETHYLFLO170、ETHYLFLO174およびETHYLFLO180のポリ- α -oil油【エチル・

コーポレーション (Ethyl Corporation) ; エチル (Ethyl) S. A. ; エチル・カナダ・リミテッド (Ethyl Canada Limited)] で入手可能である。所定のベース油の粘度測定を調節するために、このような物質のブレンドをまた使用できる。適当な1-アルケンオリゴマーは、また、他の供給会社から入手可能である。よく知られているように、この型の水素化オリゴマーは、残留エチレン系不飽和を含有するとしても、その量はわずかである。

【0344】好ましいオリゴマーは、フリーデルクラフツ触媒（ことに水またはC₁₋₂₀アルカノールで促進した三フッ化ホウ素）を使用して形成され、次いでそのようにして形成したオリゴマーを、例えば、前の米国特許に記載するような手順により、接触水素化する。

【0345】水素化すると、適当な油性液体を提供する1-アルケン炭化水素のオリゴマーの形成に使用することができる他の触媒系は、チーグラー触媒、例えば、エチルアルミニウムセスキクロライドおよび四塩化チタン、アルミニウムアルキル触媒、シリカまたはアルミナの支持体上に担持された酸化クロム触媒、および三フッ化ホウ素触媒の重合に引き続いて有機パーオキシドで処理する系を包含する。

【0346】また、本発明に従い、1種または1種以上の液体の水素化1-アルケンオリゴマーと他の適当な粘度を有する油性物質とのブレンドを利用することができるが、ただし生ずるブレンドは適当な相溶性を有し、そして所望の物理学的性質をもたなくてはならない。

【0347】ベース油として使用することができる典型的な天然油は、次のものを包含する：ヒマシ油、オリブ油、落花生油、ナタネ油、トウモロコシ油、ゴマ油、綿実油、大豆油、ヒマワリ油、サフラワー油、麻実油、アマニ油、キリ油、オイチシカ油、ホホバ油など。この*

	一般の範囲	好ましい範囲	好ましい範囲	好ましい範囲
成分a)	0.1-5	0.2-2	0.3-1.4	0.35-1.35
成分b)	0.01-20	0.1-15	0.5-10	1-8
成分c)	0-20	0.01-10	0.1-6	0.5-3

本発明の油性液体組成物中の典型的な任意の成分の濃度（活性成分の重量%）は、一般に、次の通りである：

	典型的な範囲	好ましい範囲
酸化防止剤	0-4	0.05-2
腐食抑制剤	0-3	0.02-1
泡抑制剤	0-0.3	0.0002-0.1
中性金属洗浄剤	0-3	0-2.5
補助の抗摩耗/E P 剤	0-5	0-2
補助の灰不含有分散剤	0-10	0-5
流動点低下剤	0-5	0-2
粘度指数改良剤	0-15	0-5
摩擦変更剤	0-3	0-1

* ような油は、必要に応じて、部分的にまたは完全に水素化することができる。

【0348】本発明の組成物において使用するベース油は、(1) 1種または1種以上の鉱油、(11) 1種または1種以上の合成油、(111) 1種または1種以上の天然油、または(1v) (1) および(11)、または(1) および(111)、または(11) および(111)、または(1) および(111) のブレンドから構成されるという事実は、これらの種々の型の油が互いに同等に必要なことを意味する。ある種の型の油は、それらが有する特定の性質、例えば、高温安定性、不燃性または特定の金属（例えば、銀またはカドミウム）に対する腐食性の欠如のために、ある種の組成物において使用することができる。他の組成物において、他の型のベース油は、入手可能性または低いコストの理由で好ましいことがある。こうして、当業者は認識するように、前述の種々の型のベース油を本発明の組成物において使用できるが、それらは必ずしもすべての場合において互いに機能的に同等である必要ではない。

【0349】比率および濃度

一般に、本発明の添加組成物の成分は、油性液体（例えば、潤滑油または機能流体）において、ベース油または流体の性能の特性および性質を改良するために十分な少量で使用する。こうして、この量は、因子、例えば、使用するベース油または流体の粘度特性、仕上げられた生成物に所望の粘度特性、仕上げられた生成物に意図する使用条件、および仕上げられた生成物に所望の性能の特性に従い変化するであろう。しかしながら、一般に、ベース油または流体中の成分（活性成分）の次の濃度（重量%）の例は次の通りである：

【0350】

【表1】

より	とくに
好ましい範囲	好ましい範囲
0.3-1.4	0.35-1.35
0.5-10	1-8
0.1-6	0.5-3

【0351】

【表2】

典型的な範囲 好ましい範囲

酸化防止剤	0-4	0.05-2
腐食抑制剤	0-3	0.02-1
泡抑制剤	0-0.3	0.0002-0.1
中性金属洗浄剤	0-3	0-2.5
補助の抗摩耗/E P 剤	0-5	0-2
補助の灰不含有分散剤	0-10	0-5
流動点低下剤	0-5	0-2
粘度指数改良剤	0-15	0-5
摩擦変更剤	0-3	0-1

シール膨潤剤 0-20
色素 0-0.1

0-10
0-0.05

理解されるように、個々の成分 a) および b)、好ましくは成分 c) 同様によく、およびまた任意のおよびすべての使用する補助成分は、ベース油または流体の中に別々にブレンドすることができるか、あるいは、必要に応じて、そのうえ、このような成分は希釈剤中の別々の溶液の形態でブレンドすることができる。粘度指数改良剤および/または流動点低下剤（これらは通常他の成分と別にブレンドされる）を除外して、本発明の添加濃厚物の形態で使用する成分をブレンドすることが好ましい。なぜなら、これはブレンド作業を簡素化し、ブレンドの誤差の傾向を減少し、そして全体の濃厚物により与えられる相溶性および可溶性の特性の利点が得られるからである。

【0352】本発明の添加濃厚物は、成分 a) および b)、および好ましくは c) を、上の表の濃度に一致する仕上げられた油または流体のブレンドを生ずるように比例した量で含有するであろう。たいいていの場合において、添加濃厚物は、濃厚物の取り扱いおよびブレンドを促進するために、1種または1種以上の希釈剤、例えば、軽質鉱油を含有するであろう。こうして、50重量%までの1種または1種以上の希釈剤または溶媒を含有する濃厚物を使用することができる。

【0353】本発明により提供される油性液体は種々の用途に使用できる。例えば、それらはクランクケースの潤滑油、歯車油、作動油、相互のトランスミッション流体、自動車のトランスミッション流体、切削および機械加工流体、プレーキ流体、衝撃吸収流体、熱移動流体、急冷油、トランス油などとして使用することができる。組成物は火花点火（ガソリン）機関、および燃焼点火（ディーゼル）機関のためのクランクケースの潤滑油としてとくに適当である。

【0354】ブレンド

配合およびブレンドの作業は比較的簡単であり、そして適当な容器中で、必要に応じてまたは望ましいならば、乾燥した不活性雰囲気を使用して、適当な比率の選択した成分を混合することを包含する。添加濃厚物および潤滑組成物を配合およびブレンドに適当な手順は、この分野においてよく知られている。通常、ブレンド槽または容器に成分を添加する順序は臨界的ではないが、ただし、もちろん、所定の時間にブレンドされている成分は互いに不相溶性でないことを条件とする。機械的攪拌機を使用するような攪拌はブレンド操作の促進に望ましい。しばしば、温度を、例えば、40~60℃を維持するために、成分の導入の間または後に、ブレンド容器を十分に加熱することは有効である。同様に、時には、高度に粘性の成分をブレンド容器に導入する前にさえ、それらを適当な温度に予熱して、それらをより流動性と

し、これによりブレンド容器の中へのそれらの導入を促進し、そして生ずる混合物の攪拌またはブレンドをより容易にすることは有効である。当然、有意の量の熱的劣化または望ましくない化学的相互作用を引き起こさないように、のブレンド操作の間に使用する温度をコントロールすべきである。

【0355】本発明の液体組成物を形成するとき、通常、添加成分をベース油の中に攪拌しかつ温和に高い温度に加熱しながら導入することが望ましい。なぜなら、これは油中の成分の溶解および生成物の均一性の達成を促進するからである。

【0356】本発明の実施および利点を次の実施例によってさらに説明する。特記しない限り、これらの実施例において、すべての部および百分率は重量による。これらの実施例において、種々の成分の重量は、「受け取ったときの」基準である——すなわち、重量は供給された製品の中に存在する溶媒または液体を包含する。

【0357】実施例1

0.11%のリンおよび0.02%のホウ素を含有する本発明のクランクケースの潤滑油を、次の成分と一緒にブレンドすることによって形成する：

成分 a) ¹	0.580%
成分 b) ²	7.544%
成分 c) ³	1.440%
ノニルフェノールサルファイド ⁴	0.280%
ビス（p-ノニルフェニル）アミン ⁵	0.050%
泡消剤 ⁶	0.005%
プロセス油希釈剤	0.080%
粘度指数改良剤 ⁷	7.000%
ベース油 ⁸	<u>83.021%</u>
	100.000%

（1）亜鉛ジアルキルジチオホスフェート [HiTEC[®] 685 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]。

【0358】（2）実施例 A-44 におけるように形成した生成物。

【0359】（3）過塩基化硫酸カルシウム [HiTEC[®] 611 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)、300 の公称 TBN を有する生成物]。

【0360】（4）HiTEC[®] 619 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)。

【0361】(5) ナウガルベ (Naugalube) 438L; ユニロヤル・ケミカル・カンパニー・インコーポレーテッド (Uniroyal Chemical Company, Inc.)。

【0362】(6) ダウ・コーニング・フラッド (Dow Corning Fluid) 200; 60,000 cSt, ダウ・コーニング・カンパニー (Dow Corning Company) からの8%ジメチルシリコン溶液。

【0363】(7) ポリメチルメタクリレート [Acryloid 953; ローム・アンド・ハース・ケミカル・カンパニー (Rohm & Haas Chemical Company)]。

【0364】(8) 62.050%の100ソルベント・ニュートラル (Solvent Neutral) 精製鉱油 (タービン5油) および20.971%の150ソルベント・ニュートラル (Solvent Neutral) 精製鉱油 (Esso Canada MCT-10油) のブレンド。

【0365】実施例2

実施例1におけるのと同じ成分を使用するが、特記しない限り、0.13%のリンおよび0.01%のホウ素を含有する本発明のクランクケースの潤滑油を、次の成分と一緒にブレンドすることによって形成する：

成分a)	1.200%
成分b)	3.000%
成分c) ¹	1.630%
ノニルフェノールサルファイド	0.260%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.050%
泡消剤	0.007%
流動点低下剤 ²	0.450%
プロセス油希釈剤	0.347%
粘度指数改良剤 ³	10.200%
ベース油 ⁴	<u>82.856%</u>
	100.000%

(1) 1.31%の過塩基化硫酸カルシウム [HiTEC¹ 611 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; および0.32%の中性硫酸カルシウム [HiTEC¹ 614 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド (Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)、30の公称TBNを有する生成物]の組み合わせ。

【0366】(2) HiTEC¹ 672 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additive

s, Inc.)。

【0367】(3) Texaco TLA 555 添加剤 [テキサコ・インコーポレーテッド (Texaco Inc.)、分散剤-VII オレフィンコポリマー]。

【0368】(4) Exxon 100 中性の低い流動点の油; エクソン・ケミカル・カンパニー (Exxon Chemical Company)。

【0369】実施例3

実施例2の手順を反復するが、成分b) を実施例A-45におけるように調製し、そして2.970%の濃度で使用する。こうして、ベース油の量は82.886%である。

【0370】実施例4

実施例1におけるのと同じ成分を使用するが、特記しない限り、本発明のクランクケースの潤滑油を、次の成分と一緒にブレンドすることによって形成する：

成分a)	0.640%
成分b)	5.300%
成分c) ¹	1.530%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.040%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール ²	0.300%
泡消剤	0.007%
硫化脂肪酸エステル ³	0.300%
粘度指数改良剤	7.000%
プロセス油希釈剤	0.383%
ベース油 ⁴	<u>84.500%</u>
	100.000%

(1) 1.23%の過塩基化硫酸カルシウム [HiTEC¹ 611 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; および0.30%の中性硫酸カルシウム [HiTEC¹ 614 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド (Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)]の組み合わせ。

(2) ETHYL¹ 酸化防止剤733と1塩化イオウとの反応により形成した生成物、例えば、米国特許第4,946,610号。

【0371】(3) SUL-PERM 60-93 [フェロ・コーポレーション (Ferro Corporation) のケイル・ケミカル・ディビジョン (Kell Division)]。

【0372】(4) 55.94%のEsso Canada LXT油および28.56%のEsso Canada MCT-10油のブレンド。

【0373】実施例5

93

実施例1におけるのと同じの成分を使用するが、特記しない限り、本発明のクラックケースの潤滑油を、次の成分と一緒にブレンドすることによって形成する：

成分a)	0.630%
成分b)	6.000%
成分c) ¹	3.150%
ビス(p-ノニルフェニル)アミン	0.050%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	0.500%
泡消剤	0.007%
硫化脂肪酸エステル	0.300%
粘度指数改良剤 ²	7.500%
プロセス油希釈剤	1.363%
ベース油 ³	<u>80.500%</u>
	100.000%

(1) 1.90%の過塩基化硫酸カルシウム[HITEC[®] 611添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド(Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]；および1.25%の中性硫酸カルシウム[HITEC[®] 614添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド(Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]；エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド(Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)]の組み合わせ。

【0374】(2) ポリメチルメタクリレート[Acryloid 954ポリマー；ローム・アンド・ハース・ケミカル・カンパニー(Rohm & Haas Chemical Company)]

(3) 64.40%のPetro Canada 160油および16.10%のPetro Canada 650油のブレンド。

【0375】実施例6

実施例4および5の手順を反復するが、各場合において硫化脂肪酸エステルを排除し、そして対応する量のプロセス油を使用する。

【0376】実施例7

実施例4におけるのと同じの成分を使用するが、特記しない限り、下に示す通りである：

10

成分a)	0.820%
成分b)	4.000%
成分c)	1.530%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	0.300%
泡消剤	0.007%
硫化脂肪酸エステル	0.300%
粘度指数改良剤	7.500%
プロセス油希釈剤	0.383%
ベース油 ⁴	<u>85.160%</u>
	100.000%

(1) 56.38%のEsso Canada LXT油および28.78%のEsso Canada MCT-10油のブレンド。

【0377】実施例8

実施例5におけるのと同じの成分を使用するが、特記しない限り、下に示す通りである：

成分a)	0.680%
成分b)	5.500%
成分c)	3.150%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	0.500%
泡消剤	0.007%
硫化脂肪酸エステル	0.300%
粘度指数改良剤	8.000%
プロセス油希釈剤	1.363%
ベース油 ⁴	<u>80.500%</u>
	100.000%

(1) 64.40%のPetro Canada 160油および16.10%のPetro Canada 650油のブレンド。

【0378】実施例9

実施例7および8の手順を反復するが、各場合において硫化脂肪酸エステルを排除し、そして対応する量のプロセス油を使用する。

【0379】実施例10

本発明の合成潤滑油を次の成分を特定した量と一緒にブレンドすることによって形成する：

成分a) ¹	0.500%
成分b) ²	6.000%
成分c) ³	2.000%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール ⁴	0.500%
泡消剤 ⁵	0.010%
錆び防止添加剤 ⁶	0.150%
流動点低下剤 ⁷	0.300%
プロセス油希釈剤	1.000%
粘度指数改良剤 ⁸	4.200%
ベース油 ⁹	<u>85.340%</u>
	100.000%

50 -----

(1) 亜鉛ジアルキルジチオホスフェート [HITEC[®] 685 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]。

【0380】(2) 実施例A-44におけるように形成した生成物。

【0381】(3) 1.5%の過塩基化硫酸カルシウム [HITEC[®] 611 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; および0.5%の中性硫酸カルシウム [HITEC[®] 614 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.); エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド (Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)] の組み合わせ。

【0382】(4) ETHYL[®] 酸化防止剤733と1塩化イオウとの反応により形成した生成物、例えば、米国特許第4,946,610号。

【0383】(5) ダウ・コーニング・フラッド (Dow Corning Fluid) 200; 60,000 cSt、ダウ・コーニング・カンパニー (Dow Corning Company) からの8%ジメチルシリコン溶液。

【0384】(6) Sterox ND [モンサント・カンパニー (Monsanto Company)]、 α -(ノニルフェニル)- ω -ヒドロキシポリ(オキシ-1,2-エタンジール)であると信じられる。

【0385】(7) Santolube C [モンサント・カンパニー (Monsanto Company)]。

【0386】(8) Texaco TLA 347A 添加剤 [テキサコ・インコーポレーテッド (Texaco Inc.)]。

【0387】(9) 77.001%の8cStのポリ- α -オレフィン油 [ETHYLFLO168油; エチル・コーポレーション (Ethyl Corporation)] および8.339%の4cStのポリ- α -オレフィン油 [Emery 2921; ヘンケル・コーポレーションのエメリイ・グループ (Emery Group of Henkel Corporation)] 実施例11

実施例10を反復するが、ただし成分b)を実施例A-45におけるように調製し、そして5.940%の濃度で使用し、そして使用するプロセス油は1.560%である。

【0388】実施例12

実施例10におけるのと同じ成分を使用するが、特記しない限り、下に示す通りである：

10

20

30

40

50

成分a)	0.500%
成分b)	6.000%
成分c) ¹	3.150%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	0.750%
ビス(p-ノニルフェニル)アミン ²	0.050%
泡消剤	0.010%
錆び防止剤	0.150%
プロセス油希釈剤	0.110%
ベース油 ³	<u>89.280%</u>
	100.000%

(1) 1.90%の過塩基化硫酸カルシウム [HITEC[®] 611 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; および1.25%の中性硫酸カルシウム [HITEC[®] 614 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド (Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)] の組み合わせ。

(2) ナウガルーベ (Naugalube) 438L; ユニロヤル・ケミカル・カンパニー・インコーポレーテッド (Uniroyal Chemical Company, Inc.)。

【0389】(3) 82.141%の8cStのポリ- α -オレフィン油 [ETHYLFLO168油; エチル・コーポレーション (Ethyl Corporation)] および7.14%の40cStのポリ- α -オレフィン油 [ETHYLFLO174油; エチル・コーポレーション (Ethyl Corporation)]。

【0390】実施例13

実施例12におけるのと同じ成分を使用するが、特記しない限り、下に示す通りである：

成分a)	0.500%
成分b)	6.000%
成分c)	3.150%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	0.750%
ビス(p-ノニルフェニル)アミン	0.050%
泡消剤	0.010%
粘度指数改良剤 ⁴	7.200%
プロセス油希釈剤	0.260%
ベース油 ⁵	<u>82.080%</u>
	100.000%

(1) Paraton 715 [エクソン・ケミカル・カンパニー (Exxon Chemical Company)]。

97

【0391】(2) 69.771%の8cStのポリ- α -オレフィン油 [ETHYLFL0168油; エチル・コーポレーション (Ethyl Corporation)] および 12.31%の40cStのポリ- α -オレフィン油 [ETHYLFL0174油; エチル・コーポレーション (Ethyl Corporation)]。

【0392】実施例14

実施例1において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	5.81%
成分b)	75.60%
成分c)	14.43%
ノニルフェニルサルファイド	2.81%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.50%
泡消剤	0.05%
プロセス油希釈剤	<u>0.80%</u>
	100.00%

実施例15

実施例3において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	18.48%
成分b)	45.73%
成分c)	25.10%
ノニルフェニルサルファイド	4.00%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.77%
泡消剤	0.11%
プロセス油希釈剤	<u>5.81%</u>
	100.00%

実施例16

実施例4において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	7.53%
成分b)	62.35%
成分c)	18.00%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.47%
部分的に硫化した t-ブチルフェノール	3.53%
泡消剤	0.08%
硫化脂肪酸エステル	3.53%
プロセス油希釈剤	<u>4.51%</u>
	100.00%

実施例17

実施例5において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

98

成分a)	5.25%
成分b)	50.00%
成分c)	26.25%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.42%
部分的に硫化した t-ブチルフェノール	4.17%
泡消剤	0.06%
硫化脂肪酸エステル	2.50%
プロセス油希釈剤	<u>11.35%</u>
	100.00%

10 実施例18

実施例6において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	7.80%
成分b)	64.63%
成分c)	18.66%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.49%
部分的に硫化した t-ブチルフェノール	3.66%
泡消剤	0.09%
プロセス油希釈剤	<u>4.67%</u>
	100.00%

実施例19

実施例7において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	11.17%
成分b)	54.50%
成分c)	20.83%
部分的に硫化した t-ブチルフェノール	4.09%
泡消剤	0.10%
硫化脂肪酸エステル	4.09%
プロセス油希釈剤	<u>5.22%</u>
	100.00%

実施例20

実施例8において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	6.07%
成分b)	49.10%
成分c)	28.13%
部分的に硫化した t-ブチルフェノール	4.46%
泡消剤	0.06%
プロセス油希釈剤	<u>12.18%</u>
	100.00%

実施例21

次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a) ¹	5.23%
成分b) ²	46.15%
成分c) ³	24.23%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール ⁴	7.69%
ビス(p-ノニルフェニル)アミン ⁵	2.31%
泡消剤 ⁶	0.11%
硫化脂肪酸エステル ⁷	2.31%
シール膨潤剤 ⁸	3.85%
錆び防止剤 ⁹	1.54%
プロセス油希釈剤	6.58%
	100.00%

 (1) 亜鉛ジアルキルジチオホスフェート [HiTEC[®] 685 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]。

【0393】(2) 実施例A-45におけるように形成した生成物。

【0394】(3) 1.90%の過塩基化硫酸カルシウム [HiTEC[®] 611 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; および1.25%の中性硫酸カルシウム [HiTEC[®] 614 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド (Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)] の組み合わせ。(4) ETHYL[®] 酸化防止剤 733 と1塩化イオウとの反応により形成した生成物、
 例えば、米国特許第4,946,610号。

上の添加濃厚物
 粘度指数改良剤
 ベース油²

13.0%
 7.5%
 79.5%
 100.0%

 (1) ポリメチルメタクリレート [Acryloid 954 ポリマー; ローム・アンド・ハース・ケミカル・カンパニー (Rohm & Haas Chemical Company)]。

【0403】(2) 63.60%のPetro Canada 160油および15.9%のPetro Canada 650油のブレンド。

【0404】実施例22

実施例21に示す成分を次の比率で一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する:

* 【0395】(5) ナウガルベ (Naugalube) 438L; ユニロヤル・ケミカル・カンパニー・インコーポレーテッド (Uniroyal Chemical Company, Inc.)。

【0396】(6) ダウ・コーニング・フラッド (Dow Corning Fluid) 200; 60,000 cSt, ダウ・コーニング・カンパニー (Dow Corning Company) からの8%ジメチルシリコーン溶液。

10 【0397】(6) SUL-PERM 60-93 [フェロ・コーポレーション (Ferro Corporation) のケイル・ケミカル・ディビジョン (Kell Division)]。

【0398】(8) Snaticizer 160; モンサント・カンパニー (Monsanto Company); プチルベンジルフタレートであると信じられる。

【0399】Sterox ND [モンサント・カンパニー (Monsanto Company)], α -(ノニルフェニル)- σ -ヒドロキシーポリ(オキシ-1, 2-エタンジイル)であると信じられる。

【0400】(9) Sterox ND [モンサント・カンパニー (Monsanto Company)], α -(ノニルフェニル)- ω -ヒドロキシーポリ(オキシ-1, 2-エタンジイル)であると信じられる。

【0401】上の濃厚物および粘度指数改良剤を次のようにしてベース油中でブレンドすることによって、本発明の潤滑組成物を形成する。

【0402】

成分a)	4.22%
成分b)	51.85%
成分c)	23.33%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	7.41%
ビス(p-ノニルフェニル)アミン	2.22%
泡消剤	0.10%
硫化脂肪酸エステル	2.22%
シール膨潤剤	3.70%
錆び防止剤	1.48%
プロセス油希釈剤	3.47%
	100.00%

上の濃厚物および粘度指数改良剤を次のようにしてベース油中でブレンドすることによって、本発明の潤滑組成物を形成する。

50 【0405】

101

上の添加濃厚物
粘度指数改良剤
ベース油

実施例23

次の成分と一緒にブレンドすることによって、本発明のクラックケースの潤滑油を形成する：

成分a) ¹	0.580%
成分b) ²	7.544%
成分c) ³	1.440%
ノニルフェニルサルファイド ⁴	0.280%
ビス(p-ノニルフェニル)アミン ⁵	0.050%
泡消剤 ⁶	0.005%
プロセス油希釈剤	0.080%
粘度指数改良剤 ⁷	7.000%
ベース油 ⁸	<u>83.021%</u>
	100.000%

(1) 亜鉛ジアルキルジチオホスフェート [HiTEC[®] 685 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]。 20

【0406】(2) 実施例B-1におけるように形成した生成物。

【0407】(3) 過塩基化硫酸カルシウム [HiTEC[®] 611 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]。

【0408】(4) HiTEC[®] 619 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additive s, Inc.)。 30

【0409】(5) ナウガルube (Naugalube) 438L；ユニロヤル・ケミカル・カンパニー・インコーポレーテッド (Uniroyal Chemical Company, Inc.)。

【0410】(6) ダウ・コーニング・フラッド (Dow Cornig Fluid) 200；60,000 cSt、ダウ・コーニング・カンパニー (Dow Cornig Company) からの8%ジメチルシリコーン溶液。 40

【0411】(7) ポリメチルメタクリレート [Acryloid 954ポリマー；ローム・アンド・ハース・ケミカル・カンパニー (Rohm & Haas Chemical Company)]。

【0412】(8) 62.050%の100ソルベント・ニュートラル (Solvent Neutral) 精製鉱油 (タービン5油) および20.971%の150ソルベント・ニュートラル (Solvent Neutral) 精製鉱油 (EssoCanada MCT-10 50

102

13.5%
7.5%
79.0%
1.00.0%

油)のブレンド。

【0413】実施例24

実施例23におけるのと同じ成分を使用するが、特記しない限り、次の成分と一緒にブレンドすることによって、本発明のクラックケースの潤滑油を形成する：

成分a)	1.200%
成分b)	3.000%
成分c)	1.310%
ノニルフェノールサルファイド	0.260%
ビス(p-ノニルフェニル)アミン	0.050%
泡消剤	0.007%
中性硫酸カルシウム ¹	0.320%
流動点低下剤 ²	0.450%
プロセス油希釈剤	0.347%
粘度指数改良剤 ³	10.200%
ベース油 ⁴	<u>82.856%</u>
	100.000%

(1) HiTEC[®] 614 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)。

【0414】(2) HiTEC[®] 672 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additive s, Inc.)。

【0415】(3) Texaco TLA 555 添加剤 [テキサコ・インコーポレーテッド (Texaco Inc.)、分散剤-VII オレフィンコポリマー]。

【0416】(4) Exxon 100 中性の低い流動点の油；エクソン・ケミカル・カンパニー (Exxon Chemical Company)。

【0417】実施例25

実施例24の手順を反復するが、b)を実施例B-45におけるように調製し、そして2.970%の濃度で使用する。こうして、ベース油の量は82.886%である。

【0418】実施例26

実施例23におけるのと同じ成分を使用するが、特記しない限り、本発明のクラックケースの潤滑油を、次の成分と一緒にブレンドすることによって形成する：

103

成分a)	0.640%
成分b)	5.300%
成分c) ¹	1.530%
ビス(p-ノニルフェニル)アミン	0.040%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール ²	0.300%
泡消剤	0.007%
硫化脂肪酸エステル ³	0.300%
粘度指数改良剤	7.000%
プロセス油希釈剤	0.383%
ベース油 ⁴	<u>84.500%</u>
	100.000%

(1) 1.23%の過塩基化硫酸カルシウム [HITEC[®] 611 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; および 0.30% の中性硫酸カルシウム [HITEC[®] 614 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド (Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)] の組み合わせ。(2) ETHYL[®] 酸化防止剤 733 と 1 塩化イオウとの反応により形成した生成物、例えば、米国特許第 4,946,610 号。

【0419】(3) SUL-PERM 60-93 [フェロ・コーポレーション (Ferro Corporation) のケイル・ケミカル・ディビジョン (Kell Division)]。

【0420】(4) 55.94% の Esso Canada LXT 油および 28.56% の Esso Canada MCT-10 油のブレンド。

【0421】実施例 27

実施例 23 におけるのと同じ成分を使用するが、特記しない限り、本発明のクラックケースの潤滑油を、次の成分と一緒にブレンドすることによって形成する:

成分a)	0.630%
成分b)	6.000%
成分c) ¹	3.150%
ビス(p-ノニルフェニル)アミン	0.050%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	0.500%
泡消剤	0.007%
硫化脂肪酸エステル	0.300%
粘度指数改良剤 ²	7.500%
プロセス油希釈剤	1.363%
ベース油 ³	<u>80.500%</u>
	100.000%

(1) 1.90%の過塩基化硫酸カルシウム [HITEC[®] 611 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ

104

ブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.); および 1.25% の中性硫酸カルシウム [HITEC[®] 614 添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]; エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド (Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)] の組み合わせ。(2) ポリメチルメタクリレート [Acryloid 954 ポリマー; ローム・アンド・ハース・ケミカル・カンパニー (Rohm & Haas Chemical Company)] (3) 64.40% の Petro Canada 160 油および 16.10% の Petro Canada 650 油のブレンド。

【0422】実施例 28

実施例 26 および 27 の手順を反復するが、各場合において硫化脂肪酸エステルを排除し、そして対応する量のプロセス油を使用する。

【0423】実施例 29

20 実施例 26 におけるのと同じ成分を使用するが、特記しない限り、下に示す通りである:

成分a)	0.820%
成分b)	4.000%
成分c)	1.530%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	0.300%
泡消剤	0.007%
硫化脂肪酸エステル	0.300%
粘度指数改良剤	7.500%
プロセス油希釈剤	0.383%
ベース油 ⁴	<u>85.160%</u>
	100.000%

(1) 56.38% の Esso Canada LXT 油および 28.78% の Esso Canada MCT-10 油のブレンド。

【0424】実施例 30

実施例 27 におけるのと同じ成分を使用するが、特記しない限り、下に示す通りである:

成分a)	0.680%
成分b)	5.500%
成分c)	3.150%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	0.500%
泡消剤	0.007%
硫化脂肪酸エステル	0.300%
粘度指数改良剤	8.000%
プロセス油希釈剤	1.363%
ベース油 ⁴	<u>80.500%</u>
	100.000%

(1) 64.40% の Petro Canada 160

105

0油および16.10%のPetro Canada 650油のブレンド。

【0425】実施例31

実施例29および30の手順を反復するが、各場合において硫化脂肪酸エステルを排除し、そして対応する量のプロセス油を使用する。

【0426】実施例32

本発明の合成潤滑油を次の成分を特定した量と一緒にブレンドすることによって形成する：

成分a) ¹	0.500%
成分b) ²	6.000%
成分c) ³	2.000%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール ⁴	0.500%
泡消剤 ⁵	0.010%
錆び防止添加剤 ⁶	0.150%
流動点低下剤 ⁷	0.300%
プロセス油希釈剤 ⁸	1.000%
ベース油 ⁹	4.200%
	85.340%
	100.000%

(1) 亜鉛ジアルキルジチオホスフェート [HiTEC[®] 685 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]。

【0427】(2) 実施例B-44におけるように形成した生成物。

【0428】(3) 1.5%の過塩基化硫酸カルシウム [HiTEC[®] 611 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]；および0.5%の中性硫酸カルシウム [HiTEC[®] 614 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]；エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド (Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)] の組み合わせ。

【0429】(4) ETHYL[®] 酸化防止剤733と1塩化イオウとの反応により形成した生成物、例えば、米国特許第4,946,610号。

【0430】(5) ダウ・コーニング・フラッド (Dow Corning Fluid) 200；60,000 cSt、ダウ・コーニング・カンパニー (Dow Corning Company) からの8%ジメチルシリコーン溶液。

【0431】(6) Sterox ND [モンサント・カンパニー (Monsanto Company)]、 α -(ノニルフェニル)- ω -ヒドロキシポリ(オキシ-1,2-エタンジール)であると信じられる。

106

【0432】(7) Santolube C [モンサント・カンパニー (Monsanto Company)]。

【0433】(8) Texaco TLA 347A 添加剤 [テキサコ・インコーポレーテッド (Texaco Inc.)]。

【0434】(9) 77.001%の8cStのポリ- α -オレフィン油 [ETHYL FLO 168 油；エチル・コーポレーション (Ethyl Corporation)] および8.339%の4cStのポリ- α -オレフィン油 [Emery 2921；ヘンケル・コーポレーションのエメリイ・グループ (Emery Group of Henkel Corporation)]。

実施例33

実施例32を反復するが、ただし成分b)を実施例B-45におけるように調製し、そして5.940%の濃度で使用し、そして使用するプロセス油は1.560%である。

【0435】実施例34

実施例33におけるのと同じ成分を使用するが、特記しない限り、下に示す通りである：

成分a)	0.500%
成分b)	6.000%
成分c) ¹	3.150%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	0.750%
ビス(p-ノニルフェニル)アミン ²	0.050%
泡消剤	0.010%
錆び防止剤	0.150%
プロセス油希釈剤	0.110%
ベース油 ³	89.280%
	100.000%

(1) 1.90%の過塩基化硫酸カルシウム [HiTEC[®] 611 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]；および1.25%の中性硫酸カルシウム [HiTEC[®] 614 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]；エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド (Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)] の組み合わせ。

(2) ナウガルーベ (Naugalube) 438L；ユニロヤル・ケミカル・カンパニー・インコーポレーテッド (Uniroyal Chemical Company, Inc.)。

【0436】(3) 82.141%の8cStのポリ- α -オレフィン油 [ETHYL FLO 168 油；エチル

107

・コーポレーション (Ethyl Corporation)] および 7.14% の 40 cSt のポリ- α -オレフィン油 [ETHYLFLO174油; エチル・コーポレーション (Ethyl Corporation)] 。

【0437】実施例35

実施例34におけるのと同じ成分を使用するが、特記しない限り、下に示す通りである：

成分a)	0.500%
成分b)	6.000%
成分c)	3.150%
部分的に硫化した t-ブチルフェノール	0.750%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.050%
泡消剤	0.010%
粘度指数改良剤 ¹	7.200%
プロセス油希釈剤	0.260%
ベース油 ²	<u>82.080%</u>
	100.000%

(1) Paraton 715 [エクソン・ケミカル・カンパニー (Exxon Chemical Company)] 。

【0438】(2) 69.771% の 8 cSt のポリ- α -オレフィン油 [ETHYLFLO168油; エチル・コーポレーション (Ethyl Corporation)] および 12.31% の 40 cSt のポリ- α -オレフィン油 [ETHYLFLO174油; エチル・コーポレーション (Ethyl Corporation)] 。

【0439】実施例36

実施例23において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	5.81%
成分b)	75.60%
成分c)	14.43%
ノニルフェニルサルファイド	2.81%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.50%
泡消剤	0.05%
プロセス油希釈剤	<u>0.80%</u>
	100.00%

実施例37

実施例25において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

108

成分a)	18.48%
成分b)	45.73%
成分c)	25.10%
ノニルフェニルサルファイド	4.00%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.77%
泡消剤	0.11%
プロセス油希釈剤	<u>5.81%</u>
	100.00%

実施例38

10 実施例26において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	7.53%
成分b)	62.35%
成分c)	18.00%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.47%
部分的に硫化した t-ブチルフェノール	3.53%
泡消剤	0.08%
硫化脂肪酸エステル	3.53%
プロセス油希釈剤	<u>4.51%</u>
	100.00%

実施例39

実施例27において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	5.25%
成分b)	50.00%
成分c)	26.25%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.42%
部分的に硫化した t-ブチルフェノール	4.17%
泡消剤	0.06%
硫化脂肪酸エステル	2.50%
プロセス油希釈剤	<u>11.35%</u>
	100.00%

実施例40

実施例26において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	7.80%
成分b)	64.63%
成分c)	18.66%
ビス (p-ノニルフェニル) アミン	0.49%
部分的に硫化した t-ブチルフェノール	3.66%
泡消剤	0.09%
プロセス油希釈剤	<u>4.67%</u>
	100.00%

実施例41

実施例29において示した次の成分を一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

109

成分a)	11.17%
成分b)	54.50%
成分c)	20.83%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	4.09%
泡消剤	0.10%
硫化脂肪酸エステル	4.09%
プロセス油希釈剤	<u>5.22%</u>
	100.00%

実施例42

実施例30において示した次の成分と一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	6.07%
成分b)	49.10%
成分c)	28.13%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	4.46%
泡消剤	0.06%
プロセス油希釈剤	<u>12.18%</u>
	100.00%

実施例43

次の成分と一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a) ¹	5.23%
成分b) ²	46.15%
成分c) ³	24.23%
部分的に硫化したt-ブチルフェノール ⁴	7.69%
ビス(p-ノニルフェニル)アミン ⁵	2.31%
泡消剤 ⁶	0.11%
硫化脂肪酸エステル ⁷	2.31%
シール膨潤剤 ⁸	3.85%
錆び防止剤 ⁹	1.54%
プロセス油希釈剤	<u>6.58%</u>
	100.00%

(1) 亜鉛ジアルキルジチオホスフェート [HiTEC[®] 685 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]。

【0440】(2) 実施例B-45におけるように形成した生成物。

【0441】(3) 1.90%の過塩基化硫酸カルシウム [HiTEC[®] 611 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)]

上の添加濃厚物
粘度指数改良剤¹
ベース油²

13.0%

7.5%

79.5%

1.00.0%

(1) ポリメチルメタクリレート [Acryloid 954 ポリマー；ローム・アンド・ハース・ケミカル・

110

*c.)；および1.25%の中性硫酸カルシウム [HiTEC[®] 614 添加剤；エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)；エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド (Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)] の組み合わせ。

(4) ETHYL[®] 酸化防止剤733と1塩化イオウとの反応により形成した生成物、例えば、米国特許第4,946,610号。

【0442】(5) ナウガルベ (Naugalube) 438L；ユニロヤル・ケミカル・カンパニー・インコーポレーテッド (Uniroyal Chemical Company, Inc.)。

【0443】(6) ダウ・コーニング・フラッド (Dow Corning Fluid) 200；60,000 cSt、ダウ・コーニング・カンパニー (Dow Corning Company) からの8%ジメチルシリコン溶液。

【0444】(6) SUL-PERM 60-93 [フェロ・コーポレーション (Ferro Corporation) のケイル・ケミカル・ディビジョン (Kell Division)]。

【0445】(8) Snaticizer 160；モンサント・カンパニー (Monsanto Company)；ブチルベンジルフタレートであると信じられる。

【0446】Sterox ND [モンサント・カンパニー (Monsanto Company)]、 α -(ノニルフェニル)- σ -ヒドロキシーポリ (オキシ-1,2-エタンジイル) であると信じられる。

【0447】(9) Sterox ND [モンサント・カンパニー (Monsanto Company)]、 α -(ノニルフェニル)- ω -ヒドロキシーポリ (オキシ-1,2-エタンジイル) であると信じられる。

【0448】上の濃厚物および粘度指数改良剤を次のようにしてベース油中でブレンドすることによって、本発明の潤滑組成物を形成する。

【0449】

カンパニー (Rohm & Haas Chemical Company)。

【0450】(2) 63.60%の Petro Can

111

112

ada 160油および15.9%のPetro Canada 650油のブレンド。

【0451】実施例44

実施例43に示す成分を次の比率で一緒にブレンドすることによって、本発明の添加濃厚物を形成する：

成分a)	4.22%	
成分b)	51.85%	
成分c)	23.33%	
部分的に硫化したt-ブチルフェノール	7.41%	
ビス(p-ノニルフェニル)アミン	2.22%	10
泡消剤	0.10%	
硫化脂肪酸エステル	2.22%	
シール膨潤剤	3.70%	
錆び防止剤	1.48%	
プロセス油希釈剤	3.47%	
	100.00%	

上の濃厚物および粘度指数改良剤を次のようにしてベ-

上の添加濃厚物	13.5%
粘度指数改良剤	7.5%
ベース油 ²	79.0%
	100.0%

次のようにして、63.2%のPetro Canada 160中性油および15.8%のPetro Canada 650中性油から構成されるベース油中で、※

上の添加濃厚物	13.5%
粘度指数改良剤	7.5%
ベース油 ²	79.0%
	100.0%

実施例1の潤滑油組成物を標準のシークエンス(Sequence)VEエンジン試験にかけた。この評価の結果を下表に要約し、ここで、また、種々のパラメーターのためにAPI(アメリカ石油協会)SGパッシング

*ス油中でブレンドすることによって、本発明の潤滑組成物を形成する。

【0452】

※上の濃厚物および実施例43をブレンドすることによって、粘度指数改良剤本発明の潤滑組成物を形成する：

13.5%
7.5%
79.0%
100.0%

(passing) 限界を示す。

【0453】

【表3】

表-シークエンスVE試験の結果

等級	本発明	パッシングAPIのSG限界
<u>エンジンの清浄性</u>		
平均のスラッジ	9.38	9.0最小
平均のワニス	7.44	5.0最小
オイルポンプ解放弁のワニス	9.65	—
ロッカーアームカバーのスラッジ	8.81	7.0最小
ピストンスカートのワニス	6.64	6.5最小
<u>エンジンの摩耗</u>		
平均のカムローブの摩耗、ミル	0.78	5.0最大
最大カムローブの摩耗、ミル	1.0	15.0最大
平均のロッカーアームの摩耗、mg	8.7	—
最大ロッカーアームの摩耗、mg	12.3	—
平均のトップリングのギャップ、ミル	8.8	—
最大トップリングのギャップ、ミル	10.0	—
平均のロッドベアリング損失、mg	145.3	—
最大ロッドベアリング損失、mg	165.5	—

本発明の所望の生成物により達成できる耐摩耗性の利点は、同一の合計リン濃度hac3つの潤滑油組成物について、1系列の標準4-ボール摩耗試験(40kgの荷重、1800rpm、130°F、30分の試験時間)によりさらに例示した。組成物は互いに対して同一であるが、ただし1つのこのような組成物(油A)はリン含有成分として亜鉛ジアルキルジチオホスフェートのみを含有したが、他のこのような組成物(油B)はリンの唯一の源として本発明のリン酸化およびホウ素化されたスクシンイミドを含有した。油Cは本発明の代表的な組成物であり、そして同一亜鉛ジアルキルジチオホスフェートおよびリン酸化およびホウ素化分散剤の両者の組み合わせを含有する。すべての成分は、また、同一濃度の300の公称TBNを有する過塩基化硫酸カルシウムを含有した。これらの組成物の構成は次の通りであった:

油A

- 0.98gの亜鉛ジアルキルジチオホスフェート¹
 1.85gの過塩基化硫酸カルシウム²
 147.19gの鉱油³

油B

- 10.02gのリン酸化およびホウ素化されたスクシンイミド⁴
 1.85gの過塩基化硫酸カルシウム²
 138.13gの鉱油³

油C

- 0.48gの亜鉛ジアルキルジチオホスフェート¹
 5.01gのリン酸化およびホウ素化されたスクシンイミド⁴
 1.85gの過塩基化硫酸カルシウム²
 142.66gの鉱油³

(1) HiTEC[®] 685添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド(Ethyl Petroleum Additives, Inc.); エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテ

組成物	実験1	実験2	実験3	実験4	実験5
成分a)	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
成分b)	7.50	6.50	5.50	4.50	3.50
成分c)	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
ベース油	90.48	91.48	92.48	93.48	94.48
結果:	3a/3b	3a	3a	1a	1a

(褐色がか
った皮膜) (褐色がか
った皮膜)

本発明の他の特徴は、次の通りである: スクシネーション比(すなわち、アシル化剤中のコハク酸基の平均の数/化学的に結合したアルケニル基の比)が1:1~約1.3:1の範囲にあり、そしてアルケニル基が約600~約1.3000、好ましくは約700~約1,200

*ッド(Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)。

[0454] (2) HiTEC[®] 611添加剤; エチル・ペトロレウム・アディティブ・インコーポレーテッド(Ethyl Petroleum Additives, Inc.); エチル・ペトロレウム・アディティブ・リミテッド(Ethyl Petroleum Additives, Ltd.)。

[0455] (3) Turbine 5油、100ソルベント・ニュートラル(Solvent Neutral)精製鉱油。

[0456] (4) 実施例A-44におけるようにして調製した。

[0457] これらの4-ボール試験の結果は次の通りであった:

[0458]

[表4]

組成物	スカー(Scar)の直径, mm
油A	0.479
油B	0.475
油C	0.431

銅の腐食を抑制する過塩基化アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する洗浄剤の能力は、ベース油(Turbine 5油)中の変化する比率の成分a)、b)、およびc)を使用する1系列の試験により実証した。これらの試験はASTM D-130に従うが、よりきびしい条件、すなわち、100℃の標準温度よりむしろ121℃で操作する条件下に実施した。これらの試験において、成分a)はHiTEC[®] 685添加剤(前述の亜鉛ジアルキルジチオホスフェート)であり、成分b)は実施例A-44におけるように形成し、そして成分c)はHiTEC[®] 611添加剤(過塩基化硫酸カルシウム)であった。試験した組成物(重量%)および得られた結果を下表に示す:

[0459]

[表5]

組成物	実験1	実験2	実験3	実験4	実験5
成分a)	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
成分b)	7.50	6.50	5.50	4.50	3.50
成分c)	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
ベース油	90.48	91.48	92.48	93.48	94.48
結果:	3a/3b	3a	3a	1a	1a

(褐色がか
った皮膜) (褐色がか
った皮膜)

0、最も好ましくは約800~約1,000の範囲の数平均分子量を有するポリオレフィンから誘導される、アルケニルコハク酸無水物からつくったポリエチレンポリアミンのとくに好ましいリン酸化およびホウ素化されたアルケニルスクシンイミド(などのコハク酸アシル化

剤、例えば、酸、酸ハライド、低級アルキルエステル、低級アルキル酸エステル）は、本発明に従い利用したとき、同一濃度またはなおより高い濃度の、ホウ素またはリンを含有しない類似のスクシンイミド、あるいはなおより高い分子量のポリオレフィンからつくった類似のホウ素化スクシンイミドより大きい食い違いを提供することができる。

【0460】例えば、異なるスクシンイミドの分散剤から調製された潤滑組成物の1つのグループは、シークエンスVEエンジン試験においてスラッジの性能をシミュレーションするテーブル試験にかけた。これは試験は、各潤滑油を標準のホットオイル酸化試験(HOOT)条件に暴露し、そして酸化前後の潤滑油の誘電率の変化を決定することを包含する。酸化が完全したとき、酸化された油を既知量の標準の酸化された油(実験室の調製物)と混合し、そしてヒドロ処理したベースの原料油で希釈する。次いで、濁り度を測定し、次いで報告および*

使用したスクシンイミドの分散剤

リン酸化およびホウ素化 (Mn=900) ¹	76.0
リン酸化およびホウ素化 (Mn=900) ²	86.7
リン酸化およびホウ素化せず (Mn=900)	277.0
リン酸化およびホウ素化せず (Mn=1300)	175.0
ホウ素化のみ (Mn=1300)	187.0

(1) 実施例A-44におけるように調製した。

【0464】(2) 実施例A-454におけるように調製した。

【0465】米国特許第4,873,004号において、改良された分散性を達成するために、ポリアミン、例えば、テトラエチレンペンタミンおよび600~1,300の範囲の数平均分子量を有するポリイソブテニルコハク酸無水物から調製したスクシンイミドを使用するとき、少なくとも1.4のコハク酸基/アルケニル基のモル比(時には「スクシネーション比」と呼ぶ)を有することが必要であるということが指摘されるという事実は、それらの結果に関して、すべてのより顕著なことである。例えば、この特許が表3および4示すように、950の数平均分子量のポリイソブチレン、無水マレイン酸およびテトラエチレンペンタミンから誘導されたスクシンイミドを使用すると、1.0のスクシネーション比を有する生成物は、分散性およびワニスの形成について、スクシネーション比が1.8である対応するスクシンイミドより劣った結果を与えた。しかも上に示すように、約900の数平均分子量のポリイソブテンから調製した約1.18のスクシネーション比をもつリン酸化およびホウ素化ポリイソブテニルスクシンイミドは、分散性および摩耗の防止の両者についてきわめてすぐれた結果を与えた。

【0466】以上の説明において使用した、用語「油溶

*比較の目的で、誘電率の測定、HOOT時間および濁り度のデータを組み合わせて単一の数にする。より小さい数がよりすぐれた抗スラッジ性質を示す。

【0461】この試験を実施した潤滑組成物の各々は、亜鉛ジアルキルジチオホスフェートおよびスクシンイミド分散剤を、上の実施例2に記載する添加成分の残部一緒に、含有した。油の各々は1.20%の亜鉛ジアルキルジチオホスフェート(HITEC[®]685添加剤)を含有した。それぞれのスクシンイミドの濃度を調節して、ホウ素化によるか、あるいはリン酸化およびホウ素化によりスクシンイミドの中に導入されるホウ素を含有する種あるいはリンおよびホウ素を含有する種の量に無関係に、それぞれのスクシンイミドが6.0重量%の活性スクシンイミドの分散剤を含有するようにした。

【0462】これらの試験の結果は次の通りであった：

【0463】

【表6】

テーブル試験 ラッジのファクター

76.0
86.7
277.0
175.0
187.0

性)は、問題の成分の使用についてここで特定する最小濃度に少なくとも等しい濃度に通常の温度において選択したベース油の中に溶解するために、このような成分が十分な溶解度を有する意味において使用する。しかしながら、好ましくは、選択したベース油中のこのような成分の溶解度はこのような最小濃度を越えるであろうが、成分がベース油の中にすべての比率で可溶性であるという要件は存在しない。この分野においてよく知られているように、ある種の有用な添加剤はベース油の中に完全に溶解しないで、むしろ安定な懸濁液または分散液の形態で使用される。この型の添加剤は、それらを使用する組成物の性能または有用性を有意に妨害しないかぎり、本発明の組成物において使用することができる。

【0467】本発明の主な特徴および態様は、次の通りである。

【0468】1、少なくとも1種の潤滑粘性油成分および少なくとも1種の次の成分：

- 1種または1種以上の油溶性金属ヒドロカルビルジチオホスフェートまたはジチオカルバメート、および
- 1種または1種以上の油溶性添加組成物、を含んでなり、前記油溶性添加組成物は、少なくとも1種の塩基性窒素および/または少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する灰不分散剤を、(i)少なくとも1種の無機リン酸または無水物、または少なくとも1種のその部分的または完全なイオウ類似体、またはそれらの任意の組み合わせ、または(ii)少なくとも1種の

117

水-加水分解性有機リン化合物および水、および(11)少なくとも1種のホウ素化合物、と、同時にまたは任意の順序で、加熱することからなる方法により形成され、こうして、リンおよびホウ素を含有する液体組成物が形成され、そして過剰の水が存在する場合、(11)を使用する場合、少なくとも(11)との加熱の間または後に、前記水が除去されている、ことを特徴とする、潤滑または機能流体組成物または添加濃厚物。

【0469】2、成分a)は1種または1種以上の油性亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートから本質的に成る、上記第1項記載の組成物。

【0470】3、成分a)は少なくとも2種類の油性亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートから本質的に成る、上記第1項記載の組成物。

【0471】4、成分b)は、リンおよびホウ素を含有する液体組成物の形成に使用する前記少なくとも1種の灰不分散剤が(1)少なくとも1種のヒドロカルビルスクシンアミド、または(2)少なくとも1種のヒドロカルビル置換スクシンエステルアミド、または(3)少なくとも1種のヒドロカルビルコハク酸のヒドロキシエステル、または(4)少なくとも1種のヒドロカルビル置換フェノール、ホルムアルデヒドおよびポリアミンのマンニヒ縮合生成物、または(5)少なくとも1種のヒドロカルビルスクシンイミド、または(1)、(2)、(3)、(4)および(5)の任意の2、または3、または4、またはすべての5つの任意の組み合わせから本質的に成ることをさらに特徴とする、上記第1~3項のいずれかに記載の組成物。

【0472】5、成分b)は、リンおよびホウ素を含有する液体組成物の形成に使用する前記少なくとも1種の灰不分散剤が、ジエチレントリアミン~ペンタエチレンヘキサミンに相当する範囲に入る近似の全体の組成を有するエチレンポリアミンの混合物の少なくとも1種のアクリルヒドロカルビル置換スクシンイミドから本質的に成ることをさらに特徴とする、上記第1~3項のいずれかに記載の組成物。

6、成分b)は、リンおよびホウ素を含有する液体組成物の形成に使用する前記少なくとも1種の灰不分散剤が、1:1~約1.3:1のスクシネーション比を有する少なくとも1種のアクリルヒドロカルビル置換スクシンイミドから本質的に成ることをさらに特徴とする、上記第1~3項のいずれかに記載の組成物。

【0473】7、成分b)は、リンおよびホウ素を含有する液体組成物の形成に使用する前記少なくとも1種の灰不分散剤が少なくとも1種の置換スクシンイミドから構成され、ここで置換基が500~5,000の範囲の数平均分子量を有するポリオレフィンから誘導されることをさらに特徴とする、上記第1~3項のいずれかに記載の組成物。

【0474】8、前記置換基は700~2,500の範

118

囲の数平均分子量を有するポリイソブチレンから誘導される、上記第7項記載の組成物。

【0475】9、小比率の少なくとも1種の油性アルカリ金属またはアルカリ土類金属含有洗浄剤からさらになる、上記第1~8項のいずれかに記載の組成物。

【0476】10、小比率の少なくとも1種の油性アルカリ金属またはアルカリ土類金属含有スルホネートからさらになる、上記第1~9項のいずれかに記載の組成物。

11、組成物b)をその(1)および(11)を前記灰不分散剤と、同時にまたは任意の順序で連続的に、加熱することによって形成する、上記第1~10項のいずれかに記載の組成物。

【0477】12、クランクケース中の潤滑油配合物として上記第1~11項のいずれかに記載の潤滑組成物を利用することを特徴とする、潤滑油配合物を含有するクランクケースを有する内燃機関を運転する方法。

【0478】13、潤滑または機能流体として、上記第1~11項のいずれかに記載の潤滑組成物を利用することを特徴とする、エラストマー材料が潤滑または機能流体と接触する機械的機構を運転する方法。

【0479】14、エラストマー材料はフルオロエラストマーである、上記第13項記載の方法。

【0480】15、少なくとも1種の油性亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートおよび少なくとも1種の油性リンおよびホウ素を含有する液体組成物を潤滑粘性油の中にブレンドし、前記リンおよびホウ素を含有する液体組成物は、少なくとも1種の塩基性窒素および/またはヒドロキシルを含有する灰不分散剤を、(1)少なくとも1種の無機リン酸または無水物、または少なくとも1種のその部分的または完全なイオウ類似体、またはそれらの任意の組み合わせ、または(11)少なくとも1種の水-加水分解性有機リン化合物および水、および(111)少なくとも1種のホウ素化合物、と、同時にまたは任意の順序で、加熱する方法により調製されており、こうして、リンおよびホウ素を含有する液体組成物が形成され、そして過剰の水が存在する場合、(11)を使用する場合、少なくとも(11)との加熱の間または後に、前記水が除去されている、ことを特徴とする、複数の添加成分を潤滑粘性油の中にブレンドする、潤滑または機能流体を配合物する方法。

【0481】16、前記潤滑粘性油の中にブレンドされる前記少なくとも1種の亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートまたは前記リンおよびホウ素を含有する液体組成物の合計の濃度は、潤滑または機能流体組成物の合計重量に基づいて、0.11~25重量%、好ましくは0.3~17重量%、より好ましくは0.8~11.4重量%、および最も好ましくは1.35~9.35重量%である、上記第15項記載の方法。

【0482】17、前記リンおよびホウ素を含有する液

体組成物の一部分または実質的にすべてを、前記潤滑粘性油の中に、前記少なくとも1種の油溶性亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートの一部分または実質的にすべてと同時にブレンドする、上記第15または16項記載の方法。

【0483】18、選択した量の1種または1種以上の油溶性リン含有成分の形態のリンを潤滑粘性油の中にブレンドし、前記量のリンを少なくとも1種の亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェートの少なくとも一部分の中で構成し、そして前記選択した量は少なくとも1種の液体の油溶性組成物の形態のリンを包含し、前記液体の油溶性組成物は、少なくとも1種の塩基性窒素および/または少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する灰不含分散剤を、(1)少なくとも1種の無機リン酸または無水物、または少なくとも1種のその部分的または完全なイオウ類似体、またはそれらの任意の組み合わせ、または(11)少なくとも1種の水-加水分解性有機リン化合物および水、および(111)少なくとも1種のホウ素化合物、と、同時にまたは任意の順序で、加熱する方法により調製されており、こうして、リンおよびホウ素

を含有する液体組成物が形成され、そして過剰の水が存在する場合、(11)を使用する場合、少なくとも(11)との加熱の間または後に、前記水が除去されている、ことを特徴とする、潤滑または機能流体を配合物する方法。

【0484】19、リンおよびホウ素を含有する液体組成物の形成に使用する前記少なくとも1種の灰不含分散剤は、ジエチレントリアミン〜ペンタエチレンヘキサミンに相当する範囲に入る近似の全体の組成を有するエチレンポリアミンの混合物の少なくとも1種のアクリルヒドロカルビル置換スクシンイミドから本質的に成り、前記リンおよびホウ素を含有する液体組成物は、その(1)および(111)を前記灰不含分散剤と、同時にまたは任意の順序で連続的に、加熱することによって形成され、そして、また、小比率の(1)少なくとも1種の油溶性アルカリ金属含有洗浄剤または(2)少なくとも1種の油溶性過塩基アルカリ土類金属含有洗浄剤、または(1)および(2)の化合物を前記潤滑粘性油の中にブレンドする、上記第15〜18項のいずれかに記載の方法。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 135:18				
137:10)		A 8217-4H		
(C 1 0 M 159/12				
125:24				
125:26				
137:02				
133:56)				
C 1 0 N 10:04				
30:04				
30:12				
40:08				
40:25				
(72)発明者 デイビッド・リー・ウートン			(72)発明者 エドムンド・フランク・ペロツツイ	
アメリカ合衆国ミズーリ州63129セントル			アメリカ合衆国ミズーリ州63126クレスト	
イス・チョークストーンロード7024			ウッド・アベックスドライブ547	